

B9

(7)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 janvier 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/02385 A1

(51) Classification internationale des brevets:  
C07D 401/04, A01N 43/56,  
C07D 491/04, 417/14, 405/14, 401/14, 413/14, 409/14 //  
(C07D 491/04, 317:00, 221:00)

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01816

(22) Date de dépôt international: 29 juin 2000 (29.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/08596 30 juin 1999 (30.06.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): AVEN-  
TIS CROPS SCIENCE S.A. [FR/FR]; 55, avenue René  
Cassin, F-69009 Lyon (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): EMERIC,  
Gilbert [FR/FR]; 97, chemin des Tuileries, F-69570  
Dardilly (FR). GARY, Stéphanie [FR/FR]; 19 bis, rue  
de Montribloud, F-69009 Lyon (FR). GERUSZ, Vincent  
[FR/FR]; 39, rue Louis Bouquet, F-69009 Lyon (FR).  
GOURLAOUEN, Nelly [FR/FR]; 5, rue de Beynes,

F-78200 Magnanville (FR). HARTMANN, Benoît  
[FR/FR]; 25, rue du Brûlet, F-69110 Sainte-Foy-Lès-Lyon  
(FR). HUSER, Nathalie [FR/FR]; Le Paredor, 36, rue  
de Lattre de Tassigny, F-69009 Lyon (FR). LACHAISE,  
Hélène [FR/FR]; 11, chemin de Montpellas, F-69009  
Lyon (FR). LE HIR DE FALLOIS, Loïc [FR/FR]; 19,  
rue des Chartreux, F-69001 Lyon (FR). PEREZ, Joseph  
[FR/FR]; 19, allée D - rue Ernest Fabregue, F-69009  
Lyon (FR). WEGMANN, Thomas [DE/FR]; 21, route de  
Saint-Romain, F-69450 Saint-Cyr-au-Mont d'Or (FR).

(74) Mandataire: BALMEFREZOL, Ludovic; Aventis Crop-  
Science S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Boîte postale  
9163, F-69263 Lyon Cedex 09 (FR).

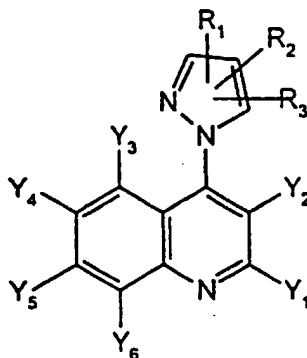
(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL,  
PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE DERIVATIVES AND THEIR USE AS FUNGICIDES

(54) Titre: DERIVES DE 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE ET LEUR UTILISATION COMME FONGICIDES



(I)

Relevé  
to non-electro

(57) Abstract: The invention concerns compounds of general formula (I) wherein R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, are different, their use as fungicides, in particular in the form of fungicidal compositions, and the methods for controlling phytopathogenic fungi using said compounds and compositions.

(57) Abrégé: Composés de formule générale (I) dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont différents leur procédé de préparation, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, ainsi que les procédés de contrôle des champignons phyto-



WO 01/02385 A1



MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

## DERIVES DE 1-(QUINOLIN-4-YL)-1H-PYRAZOLE ET LEUR UTILISATION COMME FONGICIDES

5 Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne de nouveaux composés comportant un groupe pyrazole, leur procédé de préparation, leur utilisation comme fongicides, notamment sous forme de compositions fongicides, ainsi que les procédés de  
10 contrôle des champignons phytopathogènes des cultures à l'aide de ces composés ou de ces compositions.

État de la technique

15 [0002] Des très nombreux composés comportant un groupe pyrazole sont déjà connus et largement illustrés dans la littérature. À titre d'exemple, le brevet US 4,622,330 décrit des dérivés du pyrazole possédant des activités anti-parasitaires.

Plus spécifiquement, les brevets US 5,760,056 et WO-A-97/17064 décrivent des dérivés de quinolyl-pyrazoles possédant un groupement adamantylcarboxylique  
20 et utiles dans le traitement thérapeutique de troubles du système nerveux central.

Les demandes de brevets EP-A-0703234 et DE-A-19636509 décrivent notamment des composés fongicides possédant une structure quinolyl-pyrazole dont le cycle pyrazole porte éventuellement un seul substituant.

25 [0003] Les dérivés connus de quinolyl-pyrazoles, et notamment ceux connus pour leur activité fongicide, présentent cependant de nombreux inconvénients, bien connus de l'utilisateur de tels composés, c'est-à-dire celui confronté aux problèmes de lutte contre les maladies fongiques des plantes : faible activité, composés efficaces sur une relativement faible gamme de maladies fongiques, faible sélectivité, toxicité, voire  
30 écotoxicité.

Autrement dit, les composés fongicides connus sont faiblement actifs et/ou possèdent un spectre d'activité relativement étroit. Afin d'éradiquer toutes les différentes espèces de champignons s'attaquant aux plantes, l'utilisateur doit par exemple utiliser plusieurs produits, dont il doit connaître exactement le spectre et les  
35 doses d'application. L'utilisation de plusieurs produits va de plus à l'encontre des modes de traitement des cultures préconisés aujourd'hui, où les doses d'application doivent être les plus faibles possible, dans le but évident de protection de l'environnement.

De plus, l'emploi de grandes quantités de produits et/ou de plusieurs produits fongicides différents sont bien souvent nuisibles aux cultures (toxicité des produits).

- 5 L'emploi de grandes quantités de produits dans le traitement des maladies fongiques entraîne dans certains cas l'apparition de souches fongiques résistantes à ces produits. C'est la raison pour laquelle il est toujours nécessaire de proposer à l'utilisateur de nouvelles molécules anti-fongiques.

- 10 [0004] Un objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action sur les champignons phytopathogènes des  
15 cultures permettant de résoudre les problèmes spécifiques rencontrés.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés actifs à faibles doses sur les champignons phytopathogènes des cultures.

- Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de  
20 composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures et possédant une toxicité et/ou une écotoxicité réduite.

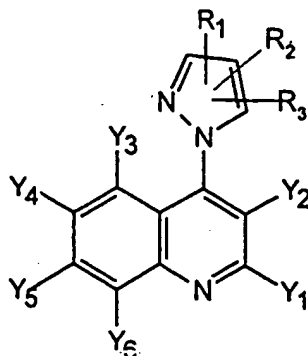
- 25 Un autre objet de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de composés ayant un large spectre d'action amélioré sur les champignons phytopathogènes des cultures comme les céréales, le riz, le maïs, le tournesol, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, la vigne, les cultures oléagineuses, les cultures maraîchères, les solanées, la betterave, etc.

30

**Définition générale de l'invention :**

- [0005] De façon tout à fait surprenante, il a été trouvé que ces objets peuvent être réalisés en totalité ou en partie, par des composés comportant un motif quinolyl-  
35 pyrazole, dans lequel le pyrazole comporte au moins deux substituants différents.

[0006] La présente invention concerne des composés de formule générale (I) :



composés de formule (I) dans laquelle :

- 5     •      $R_1$  et  $R_2$  sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alcoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkoxyalkylcarbonyle, alkényloxy carbonyle, alkynyloxy carbonyle, cycloalkyl-carbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, thioalkylthiocarbonyle, alkoxythiocarbonyle, thioalkyle,
- 10     un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical  $NR_4R_5$ ,  $C(=O)NR_4R_5$ ,  $C(=S)NR_4R_5$ , un radical  $C(=NR_4)R_5$ , un atome d'halogène,
- 15     le radical sulfonyle, le radical sulfinyle, le radical sulfanyle, le radical phosphoryle et le radical phosphone,
- 20     ou bien,
- 25      $R_1$  et  $R_2$  peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et  $NR_4R_5$  ;
- 30     •      $R_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alcoxysulfonyle, alkényle, alkynyle,

- alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, 5 alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclioxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le 10 radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical  $\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $\text{C}(=\text{S})\text{NR}_4\text{R}_5$  et un radical  $\text{C}(=\text{NR}_4)\text{R}_5$ ,
- 15  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyloxycarbonyle, 20 cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclioxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le 25 radical thiocyanato, le radical azido, un radical  $\text{OR}_6$ , amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

ou bien,

30  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et  $\text{NR}_7\text{R}_8$  ;
  - 35  $\text{R}_6$  représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclylalkyle et alkoxycarbonylalkyle,

- 5
10
15
20
25
30
35

•  $R_7$  et  $R_8$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxy sulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy carbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxy carbonyle, alkényloxy carbonyle, alkynyloxy carbonyle, cycloalkyloxy carbonyle, cycloalkylalkyloxy carbonyle, hétérocyclylalkyloxy carbonyle, hétérocyclylalkoxy carbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical  $OR_6$ , amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

ou bien,

$R_7$  et  $R_8$  peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy et amino ;

• les radicaux  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène; le radical hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano ou pentafluorosulfonyl, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyl, haloalkylsulfonyl, alkoxy sulfonyl,

un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio,

un radical aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué,

un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle,

le radical carboxy, le radical carbamoyle, un radical N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyl et un radical alkylcarbonyl,

ou bien

5 deux radicaux adjacents choisis parmi  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons, ou  
deux radicaux adjacents choisis parmi  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  pouvant également former ensemble un radical divalent méthylène-di-oxy ;

10

• l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto,  $NR_4R_5$ , cyano, nitro, alkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyl, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyl, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyl, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyl, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonylalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonylcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,

25

• l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, oxo, cyano, nitro, cyanato, thiocyanato, formyle, propylène-diyle, amino, alkylamino, dialkylamino, pentafluorosulfonyl, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkényle, alkynyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyl, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyl, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyl et hétérocyclylcarbonyl,

30

35



leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

5

[0007] Dans les définitions précédentes des radicaux  $R_1$  à  $R_8$  et  $Y_1$  à  $Y_6$ , il doit être compris que :

10

- les radicaux ou groupements alkyle, alkényle, alkynyle, (ainsi que les radicaux dérivés, comme alkoxy, alkoxycarbonyle, etc.) comportent de 1 à 6 atomes de carbone (de 2 à 6 pour les radicaux alkényle et alkynyle) en chaîne linéaire ou ramifiée ;

15

- les radicaux cycloalkyle contiennent de 3 à 7 atomes de carbone, les cycles étant partiellement ou totalement saturés, par exemple cyclopropyle, cyclopentyle, cyclopentényle, cyclohexyle, cyclohexényle ;

20

- les radicaux hétérocyclyle contiennent de 3 à 7 atomes, parmi lesquels 1, 2 ou 3 sont choisis parmi azote, oxygène et soufre, les autres étant des atomes de carbone, les cycles étant partiellement ou totalement saturés, par exemple aziridyle, morpholyle, thiomorpholyle, pipéridyle, pipérazinyle, pyrrolidinyle, imidazolidinyle, thioimidazolidinyle, isoxazolyle, isothiazolyle, tétrahydropyridinyle, 1,3-dioxolyle ;

25

- par radical aryle, on entend le radical phényle ou le radical naphtyle ;
- par radical hétéroaryle, on entend un radical hétéroaromatique mono ou bicyclique de 3 à 10 chaînons pouvant comporter jusqu'à 3 hétéroatomes identiques ou différents et choisis parmi azote, oxygène et soufre. Des exemples de radicaux aromatiques sont le radical pyridyle, quinolyle, quinoxalyle, furyle, thiényle, pyrrolyle, pyrazinyle, pyridazinyle,

30

[0008] Par ailleurs, les termes génériques suivants sont utilisés avec les significations suivantes :

35

- halogène signifie fluor, chlore, brome ou iode ;
- les radicaux halogénés peuvent comporter un ou plusieurs atomes d'halogènes identiques ou différents ;
- le radical acyle signifie alkylcarbonyle, ou cycloalkylcarbonyle ;
- lorsqu'un radical est disubstitué, les deux substituants peuvent être identiques ou différents ;
- lorsque le radical amino est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer un hétérocycle azoté saturé ou insaturé, de 4 ou 6 atomes ;

- lorsque le radical carbamoyle est disubstitué, les deux substituants peuvent constituer un hétérocycle azoté saturé ou insaturé, de 4 ou 6 atomes ;

[0009] Des modes de réalisations préférés de l'invention sont ceux où les produits de formule (I) présentent en outre l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

•  $R_1$  et  $R_2$  sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkyle, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxy-alkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, N-alkyl-aminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclcarbonyl, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkénylcarbonyloxyalkyle, alkynylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,

un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylcarbonyloxy-alkyle, hétéroarylcarbonyloxyalkyle,

le radical hydroxy, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, un radical  $NR_4R_5$ ,  $CH_2NR_4R_5$ ,  $C(=O)NR_4R_5$ , et un radical  $C(=NR_4)R_5$ ,

•  $R_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle,

le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, et un radical  $NR_4R_5$ ,

•  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkényloxy, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle,

un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical cyano, un radical  $OR_6$ , amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,

- $R_6$  représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclalkyle, et alkoxy-carbonylalkyle,
- 5 les radicaux  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5$  et  $Y_6$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, mercapto, nitro, cyano ou pentafluorosulfonyl, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, un radical alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, le radical carboxy, alkoxy-carbonyl et un radical alkyl-carbonyl,
- ou bien

deux radicaux adjacents choisis parmi  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5$  et  $Y_6$  pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons,
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, cyano, nitro, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkyl-carbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkyl-carbonyl, cycloalkyl-carbonyloxy, hétérocyclyl-carbonyl, hétérocyclyl-carbonyloxy, aryloxyalkyl-carbonyloxy, alkyl-carbonylalkyl-carbonyloxy, alkoxy-carbonylalkyl-carbonyloxy, aryl-carbonyl-carbonyloxy, hétéroaryl-carbonyl-carbonyloxy, alkoxyalkoxyalkyl-carbonyloxy et alkylthioalkyl-carbonyloxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, cyano, nitro, formyle, propylène-diyle, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aryle,

hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, aryloxy, cycloalkyle et hétérocyclyle,

5 leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

10 [0010] De manière avantageuse, on préfère encore les composés de formule (I) possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- $R_1$  et  $R_2$  sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkyle, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxy-alkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical carboxy, un radical  $NR_4R_5$ ,  $CH_2NR_4R_5$ ,  $C(=O)NR_4R_5$ , et un radical  $C(=NR_4)R_5$ ,
- $R_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkoxycarbonyle, le radical carboxy, et un radical  $NR_4R_5$ ,
- $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, et un radical  $OR_6$ ,
- $R_6$  représente l'hydrogène, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, et hétérocyclylalkyle,

- les radicaux  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyle et haloalkoxyalkyle,  
5
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs  
10 groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et halogénoalkoxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux,  
15 identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl et aryloxy,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles  
20 formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

[0011] De manière particulièrement avantageuse, on préfère encore les composés  
25 de formule (I) possédant les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- $R_1$  et  $R_2$  sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, hydroxyalkyle, cycloalkylcarbonyl, hétérocyclylcarbonyl, alkylcarbonyl, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle,  
30 alkoxycarbonyl, cycloalkylalkoxycarbonyl, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, le radical carboxy et un radical  $C(=O)NR_4R_5$ ,
- 35 •  $R_3$  représente l'hydrogène,
- $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical

alkyle, alkoxy et alkoxycarbonylalkyle,

- 5       • les radicaux  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle et alkoxy,
- 10       • l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, halogène, alkoxy et haloalkoxy,
- 15       • l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy et alkoxycarbonyle,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

- 20       ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis.

[0012] On préfère enfin les composés de formule (I) choisis parmi le ou la :

- 25       • 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(3-nitrophényl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate méthyle ;
- 30       • 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N,N*-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(2-méthoxyéthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 35       • 5-(2-méthoxyéthyl)-1-(7-méthoxy-4-quinolyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;

- 1-[2,8-bis(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-*N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-3-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 5 • 1-(6-fluoro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de 2-éthoxyéthyle ;
- 10 • *N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- [1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl](1,3-thiazolidin-3-yl)méthanone ;
- 2-[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]-2-propanol ;
- 15 • 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-propyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-({4-méthoxycarbonyl}-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-5-yl)méthoxyisophtalate de diméthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-isopropyl-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
- 20 • 4-[[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl]carbonyl](méthoxyamino)butanoate de méthyle ;
- 5-[(heptanoyloxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
- 25 • la 7-chloro-4-{5-méthoxyméthyl}-4-[5-trifluorométhyl]-1,2,4-oxadiazol-3-yl]-1*H*-pyrazol-1-yl} ;quinoléine
- methyl 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-[(1 ; 1-diméthylethyl)sulfanyl]methyl}-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazole-4-carbaldehyde ;
- 30 • [1-(7-chloro-4-quinolyl)-4-(1-phényléthényl)-1*H*-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-{3-[(méthoxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-4-yl}éthanone ;
- 35 • methyl 3-[(méthoxy)méthyl]-5-(méthylsulfanyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
- methyl 5-chloro-3-[(méthoxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-

- quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone oxime ;
  - 1-(2 ;7-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-  
5 [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - N-methyl-1-[2-methyl-8-(1-methylethyl)-4-quinoliny]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-7-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 10 • N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;5 ;7-trimethyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(6 ;8-dichloro-2-methyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-  
15 [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(8-methyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 20 • N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2-methyl-4-  
25 quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - N-methyl-1-[2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinoliny]-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;6 ;8-trimethyl-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 30 • 1-[5-chloro-2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinoliny]-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(5 ;7-dichloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 5-(hydroxymethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-  
35 quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;



- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5 • N ;5-dimethyl-N-(methyloxy)-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbaldehyde O-methyloxime ;
- 5-(bromomethyl)-1-(5 ;7-dichloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-3-(dibromomethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanol ;
- 15 • (1E)-1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylmethyl)oxime ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[2-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 20 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4 ;5-dihydro-5-isoxazolecarboxylate ;
- 25 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(cyclopropylcarbonyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- ethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-oxopropanoate ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyldisulfanyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 30 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(ethyldisulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)disulfanyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 35 • ethyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbimidothioate ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-

- yl}-1-propanone O-methyloxime ;
- (3E)-4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-buten-2-one ;
- ethyl (2Z ;4E)-5-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-hydroxy-2 ;4-pentadienoate ;
- 5 • 2-propenyl (2E)-3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-propenoate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyloxy)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • 4-(3-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl})-1H-pyrazol-1-yl)-8-(trifluoromethyl)quinoline ;
- 7-chloro-4-{4-[(ethyloxy)methyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}quinoline ;
- (Z)-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(methyloxy)imino]methyl methanesulfonate ;
- 15 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethylsulfanyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 20 • {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}acetonitrile ;
- 3-(hydroxymethyl)-N ;N-dimethyl-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[3-(4-fluorophenyl)-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
- 25 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-N ;5-bis[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(3-phenyl-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 30 • 2-oxiranylmethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-[(cyclopropylmethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoyl chloride ;
- 35 • 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-N ;N-dimethyl-4 ;5-dihydro-5-isoxazolecarboxamide ;

- (1Z)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(2-methylpropanoyl)oxime ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylcarbonyl)oxime ;
- 5 • 1-(8-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-(7-methyl-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-({[2-(methyloxy)-5-nitrophenyl]oxy}methyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 10 • 5-{{[2-bromo-3-pyridinyl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{{[4'-bromo[1 ;1'-biphenyl]-4-yl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 15 • 5-chloro-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl {{{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl}(methylamino)oxy}(oxo)acetate ;
- 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone ;
- 20 • (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-[2-(methyloxy)acetyl]oxime ;
- 4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}benzaldehyde ;
- 25 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-({[2-(ethylsulfanyl)phenyl]oxy}methyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(propyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(2-propenyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 30 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-[(1-methylpropyl)oxy]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 35 • methyl 4-{{{{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl}(methylamino)oxy}butanoate ;
- N-(3-butenyloxy)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-

- [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(ethyloxy)methyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-bromoquinoline ;
  - (3-{1-(6-fluoro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl acetate ;
  - 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-6-fluoroquinoline ;
  - 7-ethyl-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
  - 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-ethylquinoline ;
  - 3-{[(3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
  - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-methyl-5-isoxazolecarboxylate ;
  - 1 ;1-dimethylethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolecarboxylate ;
  - 3-{[(3-{1-(7-ethyl-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
  - {1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
  - 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{4-[(trifluoromethyl)oxy]phenyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
  - methyl 5-[(methyloxy)methyl]-1-(6 ;7 ;8-trichloro-4-quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-5-{[(1-methylethyl)oxy]methyl}-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(2-thienyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
  - 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{3-[(methyloxy)methyl]-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
  - [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
  - [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(4 ;5-dihydro-1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;

- 1 ;1-dimethylethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-cyano-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5 • [4-[5-(bromomethyl)-3-isoxazolyl]-1-(7-bromo-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N'-phenyl-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 10 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ;5-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(1 ;1-dimethylethyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[[methyl(methyloxy)amino]carbonyl]-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-methylpropanoate ;
- 15 • N-ethyl-1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylmethyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4 ;6-dimethyl-4H-1 ;2 ;4-oxadiazin-5(6H)-one ;
- 20 • N-(4-chloro-2-butyryl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 25 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(ethylsulfanyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N-(4-morpholinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 30 • (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[[methyl(methyloxy)amino]carbonyl]-1H-pyrazol-5-yl)methyl cyclopropanecarboxylate ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[[methyl(methyloxy)amino]carbonyl]-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-thienylacetate ;
- 35 • 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{1-[3-(methyloxy)propyl]-1H-imidazol-5-yl})-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-

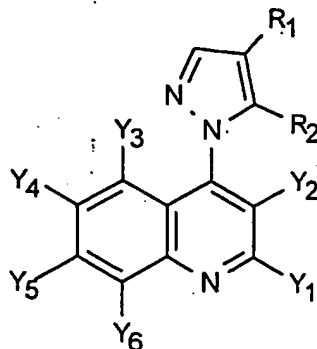
- yl)methyl methyl ether ;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(trimethylsilyl)oxy]acetonitrile ;
  - [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(1-piperidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - 5 • methyl {4-(1-piperidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl ether ;
  - 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile ;
  - 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-thiophenecarbaldehyde ;
  - 10 • [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(5-ethenyl-1 ;3-oxazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - 1-(2-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1 ;3-oxazol-5-yl)ethyl acetate ;
  - 15 • [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - {4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
  - [1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - 20 • [1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - N'-(2-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 25 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ;6-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N'-(3-methylphenyl)-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 30 • N'-(3-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 35 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(3 ;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(4-cyanophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-

pyrazole-4-carbohydrazide ;

- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl phenyl sulfone ;
- (3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl ethyl sulfoxide ;
- [4-(4-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-phenyl-2-propyn-1-one ;
- N-({1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}methyl)-3-(methyloxy)-1-propanamine,

ainsi que leurs éventuelles formes tautomères, leurs sels, N-oxydes et complexes métalliques et métalloïdiques.

[0013] Parmi les composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis, un groupe de composés particulièrement intéressants est constitué par les composés de formule générale (IV) :



- cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels  $R_3$  représente l'hydrogène et  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole,  $R_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  étant tels que définis précédemment, et  $R_1$  représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxycarbonyl inférieur, un nitrile, un groupe acyle inférieur.

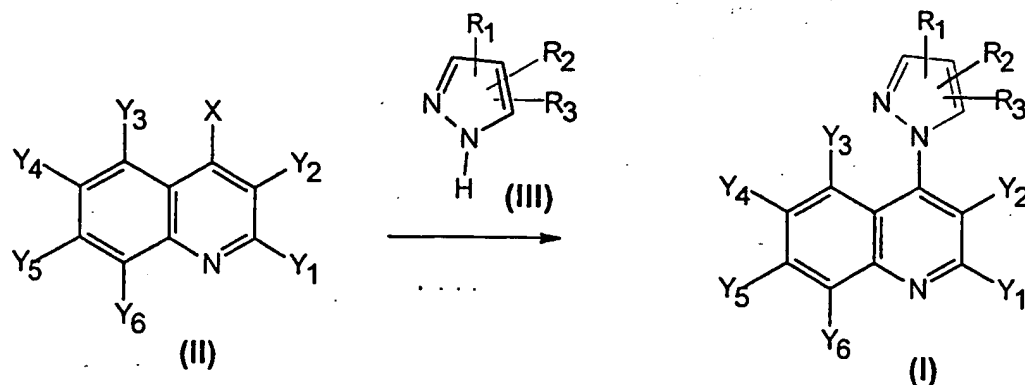
[0014] Les composés de formules générales (I) et (IV) ainsi que les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, et qui seront définis à l'occasion de la description de ces procédés, peuvent exister sous

une ou plusieurs formes d'isomères optiques ou chiraux selon le nombre de centres asymétriques du composé. L'invention concerne donc aussi bien tous les isomères optiques que leurs mélanges racémiques ou scalémiques (on désigne par scalémique un mélange d'énantiomères dans des proportions différentes), ainsi que les mélanges  
 5 de tous les stéréoisomères possibles en toutes proportions. La séparation des diastéréoisomères et/ou des isomères optiques peut s'effectuer selon les méthodes connues en soi (E.Eliel *ibid.*).

[0015] La préparation des réactifs utilisés dans l'une ou l'autre des méthodes de  
 10 préparation suivantes, est habituellement connue en soi et est habituellement décrite spécifiquement dans l'art antérieur ou d'une manière telle que l'homme de l'art peut l'adapter au but souhaité.

L'art antérieur utilisable par l'homme de l'art pour établir les conditions de préparation des réactifs, peut être trouvé dans de nombreux ouvrages généraux de  
 15 chimie comme "Advanced Organic Chemistry" de J.March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public.

[0016] Les composés de la présente invention de formules générales (I) et (IV) ainsi  
 20 que les composés éventuellement utilisables à titre d'intermédiaires dans les procédés de préparation, peuvent être préparés selon le procédé suivant :



composés de formules (I), (II) et (III), dans lesquelles X représente un  
 25 halogène et R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub> et Y<sub>6</sub> sont tels que définis précédemment,

la réaction étant effectuée en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant.

30 [0017] Cette réaction est généralement effectuée à une température comprise entre



-80°C et 180°C (de préférence entre 0°C et 150°C) ou au point d'ébullition du solvant utilisé. Le solvant approprié pour cette réaction peut être un hydrocarbure aliphatique comme le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane ; un hydrocarbure aromatique comme le benzène, le toluène, les xylènes, les halogénobenzènes ; un éther comme le diéthyléther, le diisopropyléther, le tétrahydrofurane, le dioxane, le diméthoxyéthane ; un hydrocarbure halogéné comme le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane ; un ester comme l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, un nitrile comme l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile ; un solvant aprotique dipolaire comme la diméthylformamide, la diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, la diméthylprolylèneurée, le diméthylsulfoxyde, ou l'eau. Des mélanges de ces différents solvants peuvent être aussi utilisés.

[0018] La durée réactionnelle dépend des conditions utilisées et est généralement comprise entre 0,1 à 48 h.

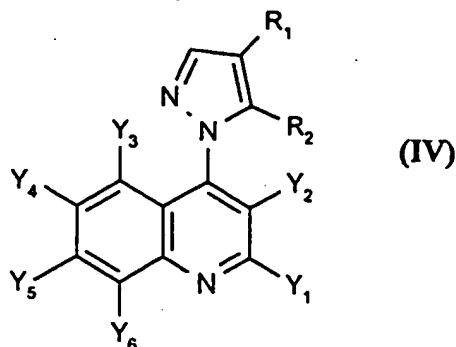
Il n'y a pas de limitation stricte pour les proportions relatives des composés de formule (II) et de formule (III). Il est cependant avantageux de choisir un rapport molaire (III) / (II) compris entre 0,1 et 10, de préférence 0,5 à 2.

[0019] Comme base organique ou inorganique appropriée pour cette réaction, on peut citer les hydroxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux comme l'hydroxyde de sodium, de potassium, de césium ou de calcium ; les alcoolates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le tert-butylate de potassium, les hydrures de métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'hydruire de sodium, de potassium ou de césium ; les carbonates et bicarbonates de métaux alcalins et alcalino-terreux comme le carbonate de sodium, de potassium, de calcium ou le bicarbonate de sodium, de potassium ou de calcium ; les bases organiques, de préférences azotées, comme la pyridine, les alkylpyridines, les alkylamines comme la triméthylamine, la triéthylamine ou la di-isopropyléthylamine, les dérivés aza comme le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène, les phosphazènes comme le 1-terbutyl-2,2,4,4,4-pentakis-(diméthylamino)-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -caténadi(phosphazène).

[0020] Pour des références sur cette réaction on peut citer : Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 6, pages 414-416, pour une référence très générale sur la préparation des composés de formule (III) on peut citer Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 408-704, pour les composés de formule (II) on peut citer : Tetrahedron (1985) 41, 3033-3036 et Organic Synthesis, Col. Vol. 3, 272

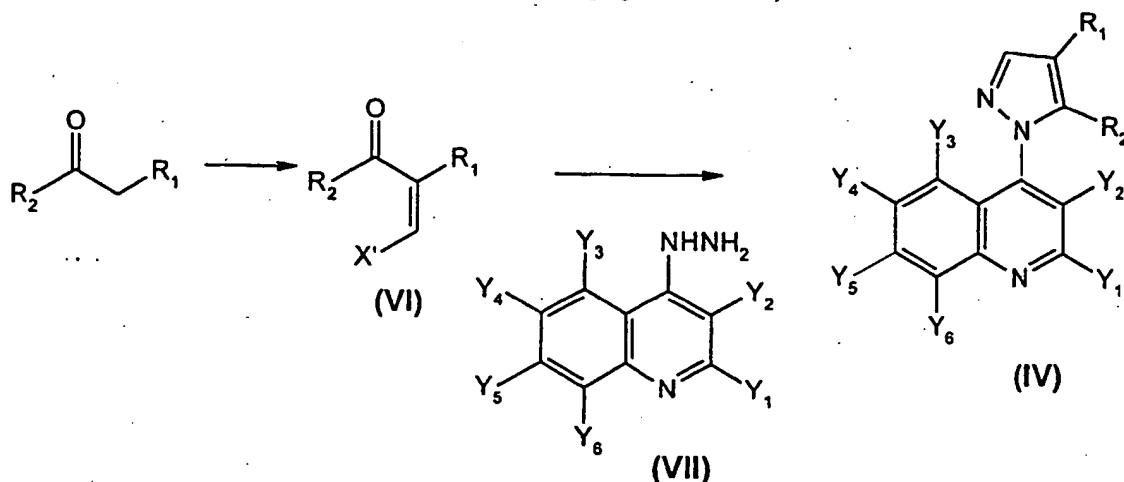
(1955).

[0020] Les composés de formule (IV) :



- 5 cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels  $R_3$  représente l'hydrogène et  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole,  $R_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  étant tels que définis précédemment, et  $R_1$  représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxy-carbonyle inférieur, un nitrile, un groupe acyle inférieur,

10 peuvent avantageusement être préparés selon la réaction suivante (cf. Houben-Weyl, band E8b, Hetarene III, Teil 2 pages 450-472) :



15

où  $X'$  représente un atome d'halogène, N,N-dialkylamino ou alkoxy,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $Y_1$  à  $Y_6$  étant tels que définis pour les composés de formule (IV) ci-dessus.

- [0021] Les composés de formule (VII) peuvent avantageusement être préparés à partir des composés de formule (II) définis précédemment par réaction avec de l'hydrazine selon des techniques classiques connues de l'homme du métier.

[0022] Une fois la construction du pyrazole achevée on peut faire des transformations classiques sur les groupements fonctionnels des substituants comme décrits dans de nombreux ouvrages généraux de chimie comme "Advanced Organic  
5 Chemistry" de J. March, Ed. Wiley (1992), "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Ed. Georg Thieme Verlag ou les "Chemical Abstracts" Ed. American Chemical Society ainsi que dans les bases de données informatiques accessibles au public ou de manière plus précise sur des pyrazoles comme décrit dans Houben-Weyl, band E8b, Heterene III, Teil 2 pages 580-656.

10

[0023] L'invention concerne également des compositions fongicides comportant une quantité efficace d'au moins une matière active de formule (I).

Les compositions fongicides selon l'invention comprennent un composé de formule (I) ou de formule (IV) ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un  
15 complexe métallique ou métalloïdique de ce composé, en association avec un support solide ou liquide, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif également acceptable en agriculture. En particulier sont utilisables les supports inertes et usuels et les agents tensioactifs usuels. Ces compositions recouvrent non seulement les compositions prêtes à être appliquées sur la plante ou semence à traiter au moyen  
20 d'un dispositif adapté, tel qu'un dispositif de pulvérisation ou de poudrage, mais également les compositions concentrées commerciales qui doivent être diluées avant application sur la culture.

[0024] Ces compositions fongicides selon l'invention peuvent contenir aussi toute  
25 sorte d'autres ingrédients tels que, par exemple, des colloïdes protecteurs, des adhésifs, des épaississants, des agents thixotropes, des agents de pénétration, des stabilisants, des séquestrants, etc. Plus généralement, les matières actives peuvent être combinées à tous les additifs solides ou liquides correspondant aux techniques habituelles de la mise en formulation.

30

[0025] D'une façon générale, les compositions selon l'invention contiennent habituellement de 0,05 à 95 % (en poids) de matière active, un ou plusieurs supports solides ou liquides et, éventuellement, un ou plusieurs agents tensioactifs.

Par le terme "support", dans le présent exposé, on désigne une matière  
35 organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est combinée pour faciliter son application sur les parties de la plante. Ce support est donc généralement inerte et il doit être acceptable en agriculture. Le support peut être

solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, silice, résines, cires, engrais solides, etc.) ou liquide (eau, alcools, notamment le butanol etc...).

L'agent tensioactif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant de type ionique ou non ionique ou un mélange de tels agents tensioactifs. On peut  
5 citer par exemple des sels d'acides polyacryliques, des sels d'acides lignosulfoniques, des sels d'acides phénolsulfoniques ou naphthalènesulfoniques, des polycondensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras ou sur des acides gras ou sur des amines grasses, des phénols substitués (notamment des alkylphénols ou des arylphénols), des  
10 sels d'esters d'acides sulfosucciniques, des dérivés de la taurine (notamment des alkyltaurates), des esters phosphoriques d'alcools ou de phénols polyoxyéthylés, des esters d'acides gras et de polyols, les dérivés à fonction sulfates, sulfonates et phosphates des composés précédents. La présence d'au moins un agent tensioactif est généralement indispensable lorsque la matière active et/ou le support inerte ne sont pas solubles dans l'eau et que l'agent vecteur de l'application est l'eau.

15

[0026] Ainsi donc, les compositions à usage agricole selon l'invention peuvent contenir la matière active dans de très larges limites, allant de 0,05 % à 95 % (en poids). Leur teneur en agent tensioactif est avantageusement comprise entre 5 % et 40 % en poids. Sauf indication contraire les pourcentages donnés dans cette  
20 description sont des pourcentages pondéraux.

[0027] Ces compositions selon l'invention sont elles-mêmes sous des formes assez diverses, solides ou liquides.

Comme formes de compositions solides, on peut citer les poudres pour  
25 poudrage (à teneur en matière active pouvant aller jusqu'à 100 %) et les granulés, notamment ceux obtenus par extrusion, par compactage, par imprégnation d'un support granulé, par granulation à partir d'une poudre (la teneur en matière active dans ces granulés étant entre 0,5 et 80 % pour ces derniers cas).

30 [0028] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent encore être utilisées sous forme de poudres pour poudrage ; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 50 g de matière active et 950 g de talc ; on peut aussi utiliser des compositions comprenant 20 g de matière active, 10 g de silice finement divisée et 970 g de talc ; on mélange et broie ces constituants et on applique le mélange par  
35 poudrage.

[0029] Comme formes de compositions liquides ou destinées à constituer des

compositions liquides lors de l'application, on peut citer les solutions, en particulier les concentrés solubles dans l'eau, les émulsions, les suspensions concentrées, les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser).

- 5 [0030] Les suspensions concentrées, applicables en pulvérisation, sont préparées de manière à obtenir un produit fluide stable ne se déposant pas et elles contiennent habituellement de 10 à 75 % de matière active, de 0,5 à 15 % d'agents tensioactifs, de 0,1 à 10 % d'agents thixotropes, de 0 à 10 % d'additifs appropriés, comme des anti-mousses, des inhibiteurs de corrosion, des stabilisants, des agents de pénétration et  
10 des adhésifs et, comme support, de l'eau ou un liquide organique dans lequel la matière active est peu ou pas soluble : certaines matières solides organiques ou des sels minéraux peuvent être dissous dans le support pour aider à empêcher la sédimentation ou comme antigels pour l'eau.

- 15 [0031] A titre d'exemple, voici une composition de suspension concentrée :

**Exemple SC 1 :**

	- matière active	500 g
	- phosphate de tristyrylphénol polyéthoxylé	50 g
20	- alkylphénol polyéthoxylé	50 g
	- polycarboxylate de sodium	20 g
	- éthylène glycol	50 g
	- huile organopolysiloxanique (antimousse)	1 g
	- polysaccharide	1,5 g
25	- eau	316,5 g

- [0032] Les poudres mouillables (ou poudre à pulvériser) sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent 20 à 95 % de matière active, et elles contiennent habituellement, en plus du support solide, de 0 à 30 % d'un agent mouillant, de 3 à 20 % d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0,1 à 10 %  
30 d'un ou plusieurs stabilisants et/ou autres additifs, comme des agents de pénétration, des adhésifs, ou des agents antimottants, colorants, etc...

- Pour obtenir les poudres à pulvériser ou poudres mouillables, on mélange intimement les matières actives dans les mélangeurs appropriés avec les substances  
35 additionnelles et on broie avec des moulins ou autres broyeurs appropriés. On obtient par là des poudres à pulvériser dont la mouillabilité et la mise en suspension sont avantageuses ; on peut les mettre en suspension avec de l'eau à toute concentration

désirée et ces suspensions sont utilisables très avantageusement en particulier pour l'application par exemple sur les feuilles des végétaux ou sur les semences.

5 [0033] A titre d'exemple, voici diverses compositions de poudres mouillables (ou poudres à pulvériser) :

**Exemple PM 1**

	- matière active	50%
	- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	2,5%
10	- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	5%
	- craie (support inerte)	42,5%

**Exemple PM 2 :**

	- matière active	10%
15	- alcool synthétique oxo de type ramifié, en C13 éthoxylé par 8 à 10 oxyde d'éthylène (agent mouillant)	0,75%
	- lignosulfonate de calcium neutre (agent dispersant)	12%
	- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100 %

20 **Exemple PM 3 :**

Cette poudre mouillable contient les mêmes ingrédients que dans l'exemple précédent, dans les proportions ci-après :

	- matière active	75%
	- agent mouillant	1,50%
25	- agent dispersant	8%
	- carbonate de calcium (charge inerte)	q.s.p. 100%

**Exemple PM 4 :**

	- matière active	90%
30	- alcool gras éthoxylé (agent mouillant)	4%
	- phényléthylphénol éthoxylé (agent dispersant)	6%

**Exemple PM 5 :**

	- matière active	50%
35	- mélange de tensio-actifs anioniques et non ioniques (agent mouillant)	2,5%
	- lignosulfonate de sodium (agent dispersant)	5%
	- argile kaolinique (support inerte)	42,5%

[0034] Les dispersions et émulsions aqueuses, par exemple les compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable selon l'invention, sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Les émulsions peuvent être  
5 du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

[0035] Les compositions fongicides selon l'invention peuvent être formulées sous la forme de granulés dispersables dans l'eau également compris dans le cadre de  
10 l'invention.

Ces granulés dispersables, de densité apparente généralement comprise entre environ 0,3 et 0,6 ont une dimension de particules généralement comprise entre environ 150 et 2000 et de préférence entre 300 et 1500 microns.

[0036] La teneur en matière active de ces granulés est généralement comprise entre  
15 environ 1 % et 90 %, et de préférence entre 25 % et 90 %.

Le reste du granulé est essentiellement composé d'une charge solide et éventuellement d'adjuvants tensio-actifs conférant au granulé des propriétés de dispersibilité dans l'eau. Ces granulés peuvent être essentiellement de deux types  
20 distincts selon que la charge retenue est soluble ou non dans l'eau. Lorsque la charge est hydrosoluble, elle peut être minérale ou, de préférence, organique. On a obtenu d'excellents résultats avec l'urée. Dans le cas d'une charge insoluble, celle-ci est de préférence minérale, comme par exemple le kaolin ou la bentonite. Elle est alors  
25 avantageusement accompagnée d'agents tensio-actifs (à raison de 2 à 20 % en poids du granulé) dont plus de la moitié est, par exemple, constituée par au moins un agent dispersant, essentiellement anionique, tel qu'un polynaphtalène sulfonate alcalin ou alcalino terreux ou un lignosulfonate alcalin ou alcalino-terreux, le reste étant  
30 constitué par des mouillants non ioniques ou anioniques tel qu'un alcoyl naphtalène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux. Par ailleurs, bien que cela ne soit pas indispensable, on peut ajouter d'autres adjuvants tels que des agents anti-mousse.

[0037] Le granulé selon l'invention peut être préparé par mélange des ingrédients nécessaires puis granulation selon plusieurs techniques en soi connues (drageoir, lit  
fluide, atomiseur, extrusion, etc.). On termine généralement par un concassage suivi  
35 d'un tamisage à la dimension de particule choisie dans les limites mentionnées ci-dessus. On peut encore utiliser des granulés obtenus comme précédemment puis imprégnés avec une composition contenant la matière active.

De préférence, il est obtenu par extrusion, en opérant comme indiqué dans les exemples ci-après.

**Exemple GD1 : Granulés dispersables**

5 Dans un mélangeur, on mélange 90 % en poids de matière active et 10 % d'urée en perles. Le mélange est ensuite broyé dans un broyeur à broches. On obtient une poudre que l'on humidifie avec environ 8 % en poids d'eau. La poudre humide est extrudée dans une extrudeuse à rouleau perforé. On obtient un granulé qui est séché, puis concassé et tamisé, de façon à ne garder respectivement que les granulés  
10 d'une dimension comprise entre 150 et 2000 microns.

**Exemple GD2 : Granulés dispersables**

Dans un mélangeur, on mélange les constituants suivants :

	- matière active	75%
15	- agent mouillant (alkylnaphtalène sulfonate de sodium)	2%
	- agent dispersant (polynaphtalène sulfonate de sodium)	8%
	- charge inerte insoluble dans l'eau (kaolin)	15%

20 Ce mélange est granulé en lit fluide, en présence d'eau, puis séché, concassé et tamisé de manière à obtenir des granulés de dimension comprise entre 0,15 et 0,80 mm.

[0038] Ces granulés peuvent être utilisés seuls, en solution ou dispersion dans de l'eau de manière à obtenir la dose cherchée. Ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des associations avec d'autres matières actives, notamment fongicides, ces  
25 dernières étant sous la forme de poudres mouillables, ou de granulés ou suspensions aqueuses.

[0039] Les composés de l'invention peuvent aussi être mélangés avec un ou plusieurs insecticides, fongicides, bactéricides, acaricides, arthropodicides,  
30 nématocides, attractants ou phéromones ou autres composés à activité biologique. Les mélanges ainsi obtenus ont une activité à spectre élargi. Les mélanges avec d'autres fongicides sont particulièrement avantageux, par exemple les mélanges avec les fongicides de la famille des triazoles, des dérivés de la strobilurine etc. Les composés de la présente invention peuvent avantageusement être utilisés en  
35 association avec l'azoxystrobine, le krésoxym-méthyl, la discostrobine, le carbendazim, le thiram, le diéthofencarb, la dodine, le manèbe, le mancozèbe, le diflumetorim, l'ethirimol, le bénomyl, le cymoxanil, la fenpropidine, le



fenpropimorph, le triadimefon, le captane, le captafol, le folpel, le thiophanate, le thiabendazole, l'acide phosphorique et ses dérivés comme le phosetyl-Al, le chlorothalonil, les compositions fongicides à base de cuivre, le dichloran, le metalaxyl, l'iprodione, la fénamidone, l'oxadixyl, la vinchlozoline, le tébuconazole, le  
5 bromuconazole, le triticonazole, le difenconazole, le diniconazole, le metconazole, le penconazole, le propiconazole, le prochloraz, le fénarimol, le triadiménol, le furalaxyl, les dérivés du cuivre comme l'hydroxyde et l'oxychlorure, le probénazole, l'époxyconazole, la famoxadone, la picoxystrobine, le fludioxonyl, le pyriméthanil, le mépanipyrin, le cyprodinyl, le quinoxyfen, la ferimzone, le fluazinam, la  
10 trifloxystrobine, le diméthomorphe, le bénalaxyl, la blasticidin-S, le fluquinconazole, le tricyclazole, le fluzilazole, les dérivés de la valinamide, comme par exemple l'iprovalicarb, le flutolanil, la guazatine, l'hexaconazole, l'hymexazol, l'isoprothiolane, la kazugamycine, le pencycuron, le phtalide, le pyroquilon, le tétraconazole, le thifluzamide et la carboxine.

15

[0040] Les compositions selon l'invention sont également utiles pour traiter les semences, par exemple de céréales (blé, seigle, triticales et orge notamment), de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers (notamment de résineux). On notera à ce propos que dans le jargon  
20 de l'homme de métier, le terme traitement de semences se rapporte en fait au traitement des graines. Les techniques d'application sont bien connues de l'homme de métier et elles peuvent être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. On pourra citer par exemple le pelliculage ou l'enrobage.

25

[0041] Il a été découvert de façon tout à fait surprenante que les composés de formule (I) selon l'invention sont des composés fongicides actifs sur une très large gamme de champignons phytopathogènes des cultures. Cette activité s'est révélée lors de traitements préventifs, mais aussi lors de traitements curatifs. De plus, cette activité s'est montrée très intéressante même en employant des faibles doses de  
30 composés de formule (I).

35

[0042] De façon tout à fait surprenante pour des composés possédant une telle activité (large spectre d'action et faibles doses employées), ces composés de formule (I) ne sont pas ou très faiblement phytotoxiques. C'est-à-dire qu'ils possèdent une très bonne sélectivité vis-à-vis des plantes traitées.

Enfin, les composés de formule (I) ont un comportement très favorable au regard de l'environnement en ce sens qu'ils ne sont pas ou très faiblement écotoxiques.

[0043] Ainsi, l'invention a pour autre objet un procédé de lutte, à titre curatif ou préventif, contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que les semences, les feuilles ou les troncs de végétaux ou les sols où poussent ou  
5 sont susceptibles de pousser ces végétaux sont traités par application, pulvérisation ou injection d'une quantité efficace (agronomiquement efficace) et non phytotoxique d'une matière active de formule (I) ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture, de préférence sous forme d'une composition fongicide selon l'invention.

10

[0044] Par "quantité efficace et non phytotoxique", on entend une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle ou la destruction des champignons présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, et n'entraînant pour lesdites cultures aucun symptôme notable de phytotoxicité. Une telle quantité  
15 est susceptible de varier dans de larges limites selon le champignon à combattre, le type de culture, les conditions climatiques, et les composés compris dans la composition fongicide selon l'invention. Cette quantité peut être déterminée par des essais systématiques au champ, à la portée de l'homme du métier.

20 [0045] La dose de composition appliquée est, en général, de façon avantageuse telle que la dose de matière active est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

Dans le cas des traitements de végétaux, des doses de 10 à 800 g/ha, de  
25 préférence 50 à 300 g/ha sont généralement appliqués en traitement foliaire. Il doit être compris que ces doses sont données à titre purement illustratifs pour les besoins de la présente invention.

Ainsi, l'homme du métier sera à même d'évaluer les doses précises de matières actives à appliquer, selon la nature et le degré de développement des  
30 cultures, selon la nature des maladies à éradiquer et leur stade d'infestation, ainsi que des conditions édaphiques et climatiques présentes sur le terrain au moment ou avant ou après le ou les traitements.

[0046] De même, le nombre et la fréquence des traitements pourra varier en  
35 fonction des mêmes critères évoqués précédemment. Ainsi l'homme du métier jugera bon d'effectuer un ou plusieurs traitements de manière préventive, c'est-à-dire avant l'apparition des maladies, associés ou non à un ou plusieurs traitements curatifs,

destinés à éradiquer les maladies déjà apparues.

[0047] L'invention concerne enfin une méthode de protection à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en  
5 résultant, contre les maladies fongiques, caractérisée en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une dose efficace et non phytotoxique d'une composition selon l'invention.

Parmi les produits de multiplications des végétaux concernés, on peut citer notamment les semences ou graines, et les tubercules.

Comme cela a été indiqué précédemment, les modalités de recouvrement  
10 des produits de multiplication des végétaux, notamment des semences, sont bien connues dans l'art et font appel en particulier aux techniques de pelliculage ou d'enrobage.

[0048] Les produits et compositions selon l'invention peuvent aussi s'appliquer en  
15 application foliaire sur les cultures végétales.

Parmi les végétaux visés par la méthode selon l'invention, on peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences :  
les fusarioses (*Microdochium nivale* et *Fusarium roseum*), les caries (*Tilletia caries*,  
20 *Tilletia controversa* ou *Tilletia indica*), la septoriose (*Septoria nodorum*) ;

- le blé, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties  
aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), le  
piétin-échaudage (*Gaeumannomyces graminis*), la fusariose du pied (*F. culmorum*, *F.*  
*graminearum*), la fusariose des épis (*F. culmorum*, *F. graminearum*, *Microdochium*  
25 *nivale*), l'helminthosporiose (*Pyrenophora tritici-repentis*) le rhizoctone (*Rhizoctonia*  
*cerealis*), l'oïdium (*Erysiphe graminis forma specie tritici*), les rouilles (*Puccinia*  
*striiformis* et *Puccinia recondita*) et les septorioses (*Septoria tritici* et *Septoria*  
*nodorum*) ;

- le blé et l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies bactériennes et  
30 virales, par exemple la jaunisse nanisante de l'orge.

- l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences :  
les helminthosporioses (*Pyrenophora graminea*, *Pyrenophora teres* et *Cochliobolus*  
*sativus*), le charbon nu (*Ustilago nuda*) et les fusarioses (*Microdochium nivale* et  
*Fusarium roseum*),

35 - l'orge, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des parties  
aériennes de la plante : le piétin-verse (*Pseudocercospora herpotrichoides*), les  
helminthosporioses (*Pyrenophora teres* et *Cochliobolus sativus*), l'oïdium (*Erysiphe*

*graminis forma specie hordei*), la rouille naine (*Puccinia hordei*) et la rhynchosporiose (*Rhynchosporium secalis*);

- la pomme de terre, en ce qui concerne la lutte contre les maladies du tubercule (notamment *Helminthosporium solani*, *Phoma tuberosa*, *Rhizoctonia solani*,  
5 *Fusarium solani*), le mildiou (*Phytophthora infestans*) et certaines viroses (virus Y);

- la pomme de terre en ce qui concerne la lutte contre les maladies du feuillage suivantes : l'alternariose (*Alternaria solani*), le mildiou (*Phytophthora infestans*);

- le coton, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des jeunes plantes issues des semences : les fontes de semis et les nécroses du collet  
10 (*Rhizoctonia solani*, *Fusarium oxysporum*), la pourriture noire des racines (*Thielaviopsis basicola*);

- les cultures protéagineuses, par exemple le pois, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : l'anthracnose (*Ascochyta pisi*,  
15 *Mycosphaerella pinodes*), la fusariose (*Fusarium oxysporum*), la pourriture grise (*Botrytis cinerea*), le mildiou (*Peronospora pisi*);

- les cultures oléagineuses, par exemple le colza, en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semences : *Phoma lingam*, *Alternaria brassicae*; *Sclerotinia sclerotiorum*,

- le maïs, en ce qui concerne la lutte contre les maladies des semences : (*Rhizopus*  
20 *sp.*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma sp.*, *Aspergillus sp.* et *Gibberella fujikuroi*);

- le lin, en ce qui concerne la lutte contre la maladie des semences : *Alternaria linicola*;

- les arbres forestiers, en ce qui concerne la lutte contre les fontes de semis (*Fusarium oxysporum*, *Rhizoctonia solani*).

25 - les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies suivantes des semis ou des jeunes plants issus de semences : les fontes de semis et les nécroses du collet (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*, *Rhizoctonia solani*, *Pythium sp.*)

- les cultures légumières en ce qui concerne la lutte contre les maladies  
30 suivantes des parties aériennes : la pourriture grise (*Botrytis sp.*), les oïdiums (notamment *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Leveillula taurica*), les fusarioses (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium roseum*), les cladosporioses (*Cladosporium sp.*), les alternarioses (*Alternaria sp.*), les anthracnoses (*Colletotrichum sp.*), les septorioses (*Septoria sp.*), le rhizoctone (*Rhizoctonia solani*), les mildious (par exemple *Bremia lactucae*, *Peronospora sp.*,  
35 *Pseudoperonospora sp.*, *Phytophthora sp.*).

- les arbres fruitiers en ce qui concerne les maladies des parties aériennes : la

moniliose (*Monilia fructigena*), la tavelure (*Venturia inaequalis*), l'oïdium (*Sphaerotheca fructigena*)

- la vigne en ce qui concerne les maladies du feuillage : notamment la pourriture grise (*Botrytis cinerea*), l'oïdium (*Uncinula necator*), le black-rot  
5 (*Guignardia biwelli*), le mildiou (*Plasmopara viticola*)

- la betterave en ce qui concerne les maladies suivantes des parties aériennes : la cercosporiose (*Cercospora beticola*), l'oïdium (*Erysiphe beticola*), la ramulariose (*Ramularia beticola*)

Le blé et l'orge sont les végétaux préférés pour la mise en oeuvre de la  
10 méthode selon l'invention.

[0049] La présente invention concerne également le traitement des plantes génétiquement modifiées avec les composés selon l'invention ou les compositions agrochimiques selon l'invention. Les plantes génétiquement modifiées sont des  
15 plantes dans le génome desquelles un gène hétérologue codant pour une protéine d'intérêt a été intégré de manière stable.

[0050] Par gène hétérologue codant pour une protéine d'intérêt on entend  
20 essentiellement selon l'invention les gènes conférant à la plante transformée de nouvelles propriétés agronomiques, ou les gènes d'amélioration de la qualité agronomique de la plante transformée.

[0051] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés agronomiques aux plantes transformées, on peut citer les gènes conférant une tolérance à certains herbicides, ceux conférant une résistance à certains insectes, ceux conférant une tolérance à  
25 certaines maladies, etc. De tels gènes sont notamment décrits dans les demandes de brevet WO 91/02071 et WO 95/06128.

[0052] Parmi les gènes conférant une tolérance à certains herbicides, on peut citer le gène *Bar* conférant une tolérance au bialaphos, le gène codant pour une EPSPS appropriée conférant une résistance aux herbicides ayant l'EPSPS comme cible comme le glyphosate et ses sels (US 4,535,060, US 4,769,061, US 5,094,945, US 4,940,835, US 5,188,642, US 4,971,908, US 5,145,783, US 5,310,667, US  
35 5,312,910, US 5,627,061, US 5,633,435, FR 2 736 926), le gène codant pour la glyphosate oxydoréductase (US 5,463,175), ou encore un gène codant pour une HPPD conférant une tolérance aux herbicides ayant pour cible l'HPPD comme les

isoxazoles, notamment l'isoxafutole (FR 95 06800, FR 95 13570), les dicétonitriles (EP 496 630, EP 496 631) ou les tricétones, notamment la sulcotrione (EP 625 505, EP 625 508, US 5,506,195). De tels gènes codant pour une HPPD conférant une tolérance aux herbicides ayant pour cible l'HPPD sont décrits dans la demande de  
5 brevet WO 96/38567.

Dans les cas des gènes codant pour EPSPS ou HPPD, et plus particulièrement pour les gènes ci-dessus, la séquence codant pour ces enzymes est avantageusement précédée par une séquence codant pour un peptide de transit, en particulier pour le peptide de transit dit peptide de transit optimisé décrit dans les  
10 brevets US 5,510,471 ou US 5,633,448.

[0053] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés de résistance aux insectes, on citera plus particulièrement les gènes codant pour les protéines *Bt* largement décrites dans la littérature et bien connues de l'homme du métier. On citera aussi les  
15 gènes codant pour les protéines extraites de bactéries comme *Photorabdus* (WO 97/17432 & WO 98/08932).

[0054] Parmi les gènes conférant de nouvelles propriétés de résistance aux maladies  
20 on citera notamment les gènes codant pour les chitinases, les glucanases, l'oxalate oxydase, toutes ces protéines et leurs séquences codantes étant largement décrites dans la littérature, ou encore les gènes codant pour des peptides antibactériens et/ou antifongiques, en particulier des peptides de moins de 100 acides aminés riches en cystéines comme les thionines ou défensines de plantes, et plus particulièrement les  
25 peptides lytiques de toutes origines comprenant un ou plusieurs ponts disulfures entre les cystéines et des régions comprenant des acides aminés basiques, notamment les peptides lytiques suivants : l'androctonine (WO 97/30082 et PCT/FR98/01814, déposée le 18 août 1998) ou la drosomicine (PCT/FR98/01462, déposée le 8 juillet 1998). On citera également les gènes codant pour des peptides éliciteurs fongiques,  
30 en particulier les élicitines (Kamoun & al., 1993 ; Panabières & al., 1995).

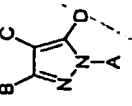
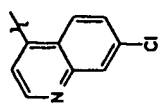

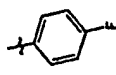
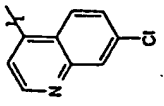

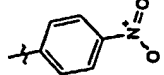
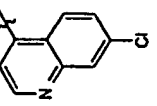


[0055] Parmi les gènes modifiant la constitution des plantes modifiées, on peut citer en particulier les gènes modifiant la teneur et la qualité de certains acides gras essentiels (EP 666 918) ou encore la teneur et la qualité des protéines, en particuliers  
35 dans les feuilles et/ou les graines desdites plantes. On citera en particulier les gènes codant pour des protéines enrichies en acides aminés soufrés (Korit, A.A. & al., Eur. J. Biochem. (1991) 195, 329-334 ; WO 98/20133 ; WO 97/41239 ; WO 95/31554 ;

WO 94/20,28 ; WO 92/14822).

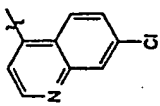

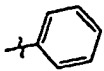
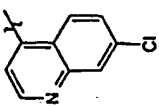

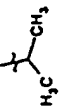
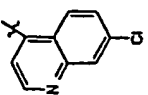
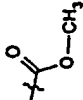

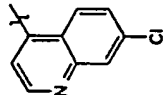
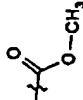
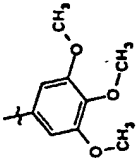
[0056] La présente invention concerne plus particulièrement le traitement des plantes génétiquement modifiées comprenant un gène hétérologue conférant à la  
5 plante des propriétés de résistance aux maladies. De manière préférentielle, le gène hétérologue confère à la plante génétiquement modifiée un spectre d'activité complémentaire du spectre d'activité des composés selon l'invention.

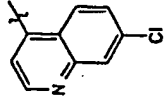

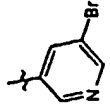
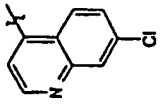

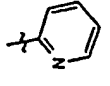
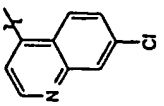
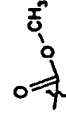
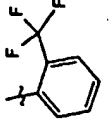
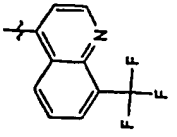
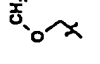
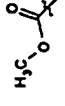
Par spectre complémentaire, on entend selon l'invention un spectre d'activité pour le gène hétérologue distinct du spectre d'activité des composés selon  
10 l'invention, ou un spectre d'activité portant sur des agents infectieux identiques mais permettant un contrôle identique ou amélioré pour de moindre doses d'application en composés selon l'invention.

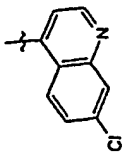

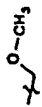
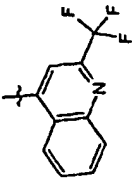

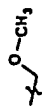
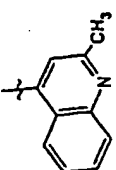

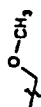
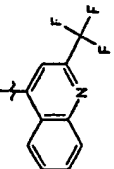

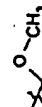
[0057] Le tableau suivant illustre de manière non limitative quelques exemples de  
15 composés fongicides selon l'invention (les différents composés ont été analysés par spectrométrie de masse ; la colonne « Masse observée » fournit la masse + 1 ou la masse -1 du pic moléculaire observé) :

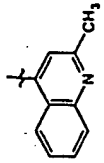
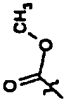
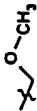
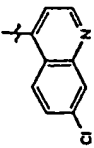

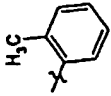
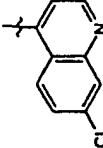
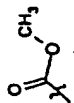

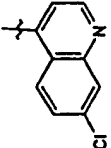


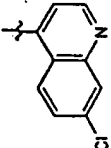
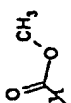
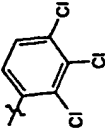
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
1	 	H			381	
2		H			408	
3		H			301	

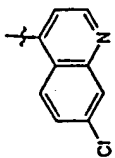
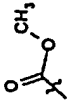
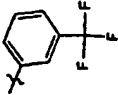
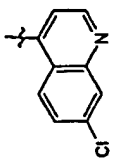
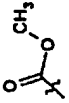

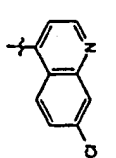
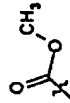
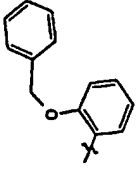
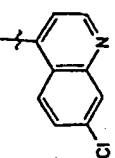
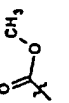
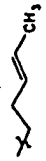


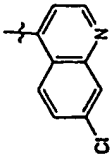

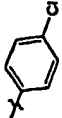
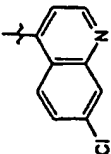

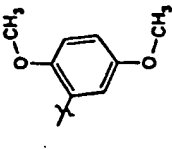
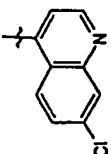

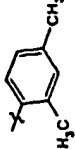
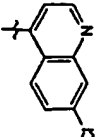

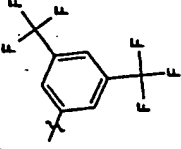
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
4		H			363	
5		H			329	
6		H			331	332 (M+1)
7		H			453	

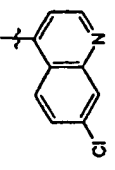
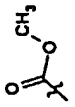

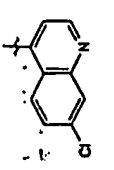
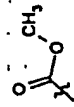
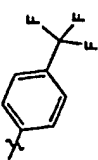
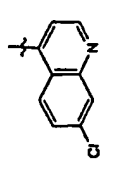
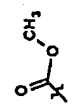
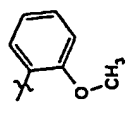
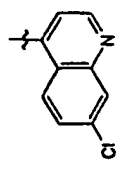
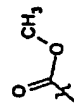
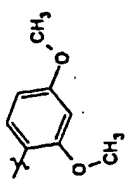
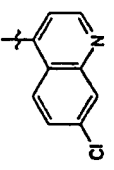
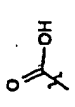
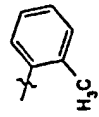
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
8		H			442	
9		H			364	
10		H			431	
11				H	365	366 (M+1)

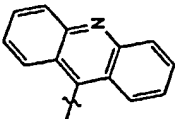


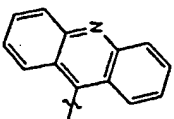


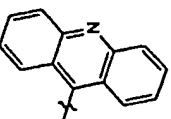


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
12		H			317	
13		H			351	
14		H			297	
15		H			365	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
16		H			311	
17		H			377	
18		H			381	
19		H			315	
20		H			465	

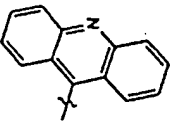

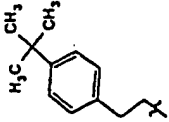
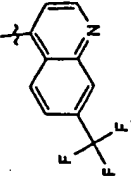


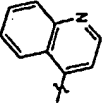


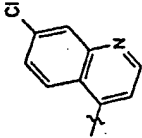


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
21		H			431	
22		H			397	
23		H			469	
24		H			355	

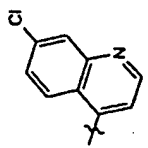

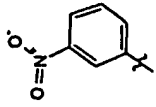
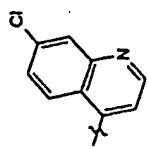
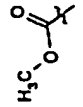
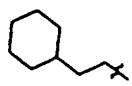
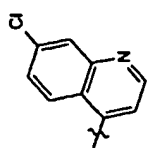
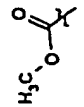
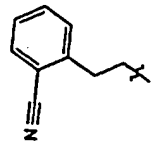
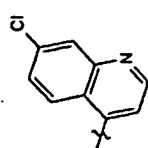
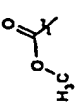
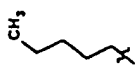
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
25		H			397	
26		H			423	
27		H			391	
28		H			499	

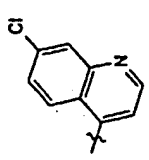

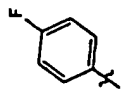
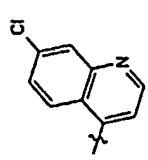

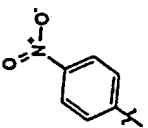
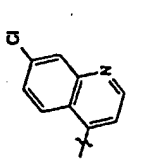

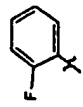
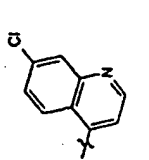


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
29		H			329	
30		H			431	
31		H			393	
32		H			423	
33		H			363	

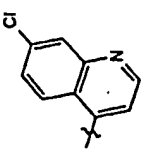

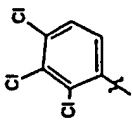
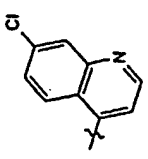

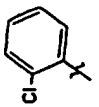
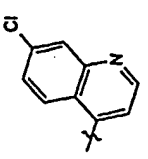


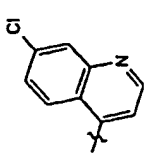

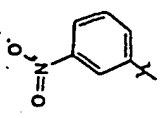
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
34		H			331	
35		H			373	
36		H			399	



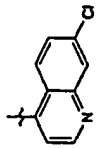
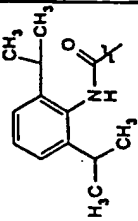
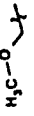
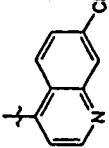
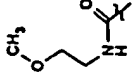

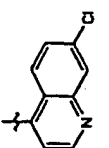
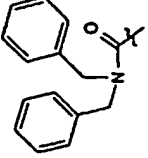
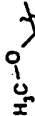
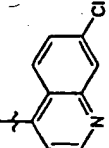
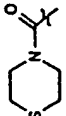

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
37		H			463	
38		H			365	366 (M+1)
39		H			297	
40		H			364	

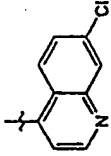
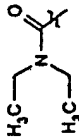

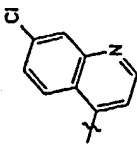


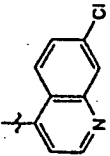

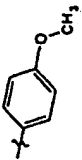
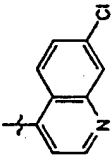

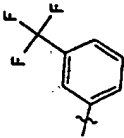
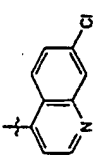

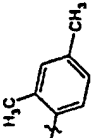
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
41		H			408	
42		H			397	
43		H			416	
44		H			357	

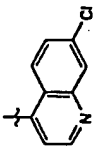

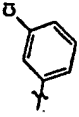
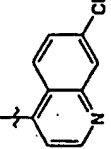
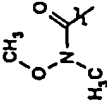
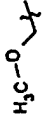
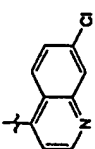
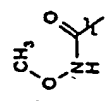
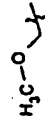
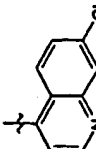
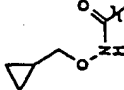
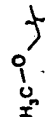
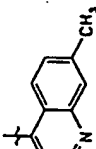

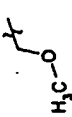
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
45		H			367	368 (M+1)
46		H			394	393 (M-1)
47		H			367	368 (M+1)
48		H			301	300 (M-1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
49		H			451	452 (M+1)
50		H			383	384 (M+1)
51		H			315	316 (M+1)
52		H			394	395 (M+1)

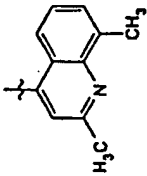


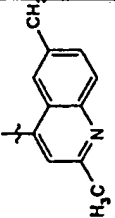


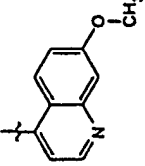


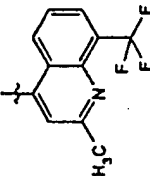


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
53		H			383	384 (M+1)
54		H			353	
55		H			436	
56		H			451	

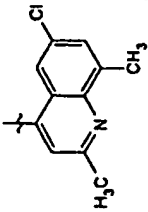

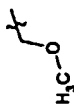
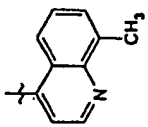

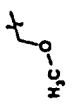
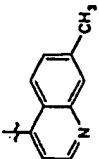
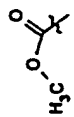
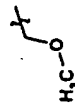
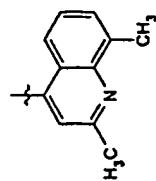

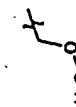
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
57		H			476	
58		H			374	
59		H			496	
60		H			402	

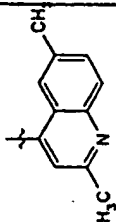

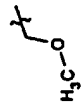
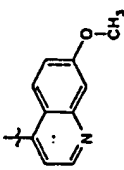

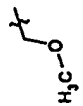
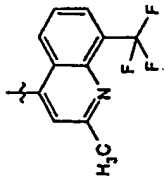

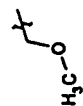
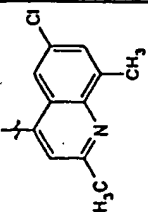

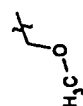
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
61		H			372	373 (M+1)
62		H			349	350 (M+1)
63		H			379	380 (M+1)
64		H			417	418 (M+1)
65		H			377	376 (M-1)

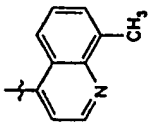


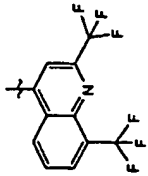


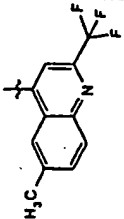


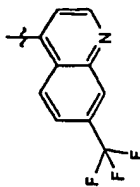


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
66		H			383	384 (M+1)
67		H			360	361 (M+1)
68		H			346	347 (M+1)
69		H			386	387 (M+1)
70		H			297	

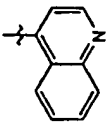
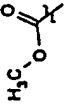

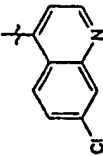
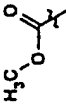

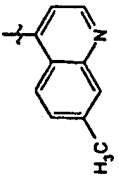
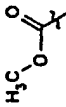

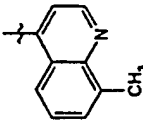
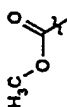

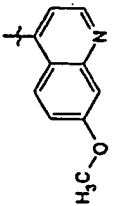
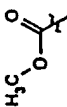



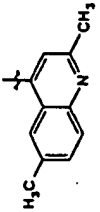
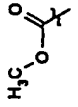
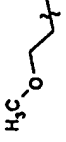
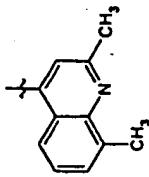
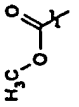
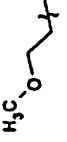
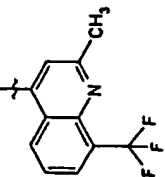
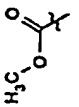
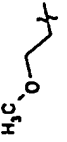
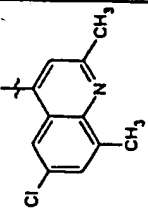
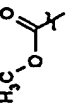

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
71		H			311	
72		H			311	
73		H			313	
74		H			365	

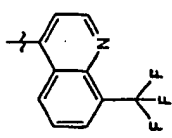
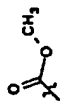

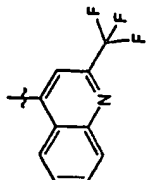
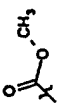

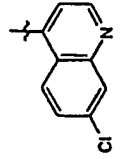


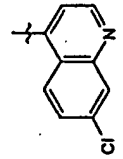

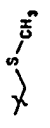
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
75		H			345	
76		H			297	
77		H			311	
78		H			325	

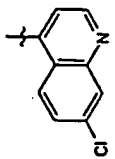
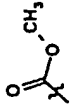

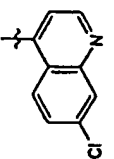
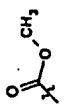
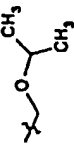
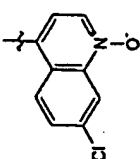
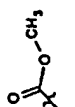
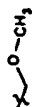
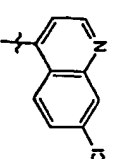
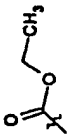
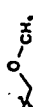
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
79		H			325	
80		H			327	
81		H			379	
82		H			359	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
83		H			311	
84		H			447	448 (M+1)
85		H			393	394 (M+1)
86		H			379	380 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
87		H			311	312 (M+1)
88		H			345	
89		H			325	
90		H			325	
91		H			341	

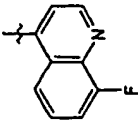


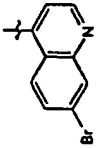

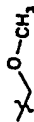
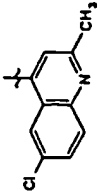


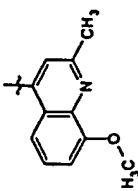

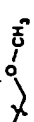
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
92		H			339	
93		H			339	
94		H			393	
95		H			373	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
96		H			379	380 (M+1)
97		H			379	380 (M+1)
98				H	269	
99		H			347	

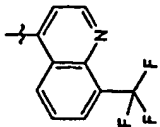


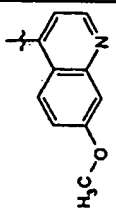

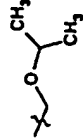
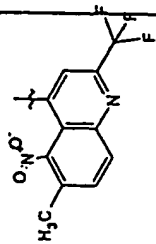


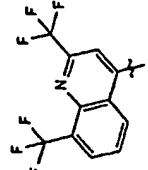


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
100		H			379	380 (M+1)
101		H			359	360 (M+1)
102		H			347	
103		H			345	346 (M+1)

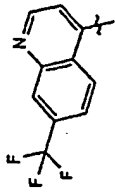


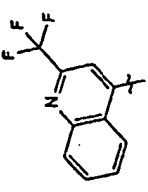


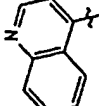

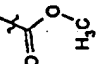
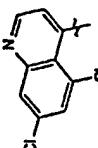




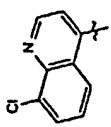


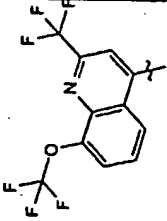
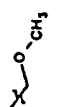
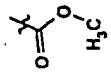
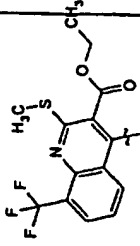
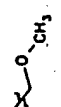
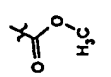
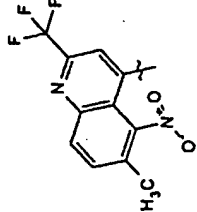
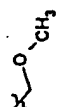

n°	A	B	C	D	Mass théorique	Mass observée
104		H			351	
105		H			351	
106		H			301	
107		H			301	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
108		H			301	
109		H			361	
110		H			331	
111		H			327	

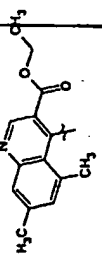
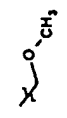
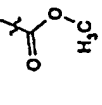
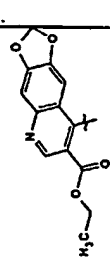
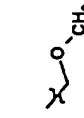
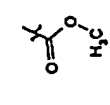
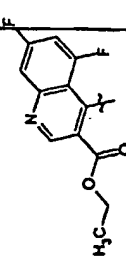
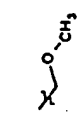
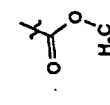
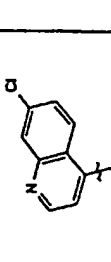
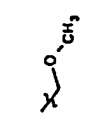
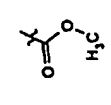
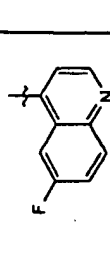
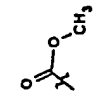
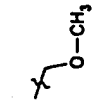
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
112		H			331	
113		H			325	
114		H			361	
115			H	H <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	315	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
116		H			385	
117		H			355	356 (M+1)
118		H			438	439 (M+1)
119				H	433	434 (M+1)

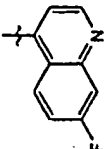


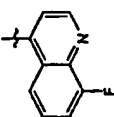


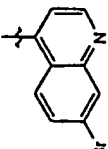


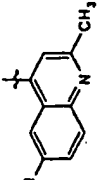


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
120				H	365	366 (M+1)
121				H	365	366 (M+1)
122				H	297	298 (M+1)
123				H	365	366 (M+1)

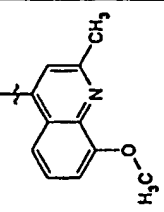
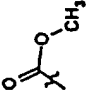
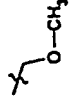
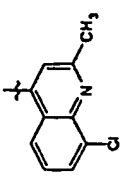
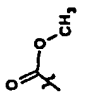
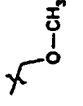
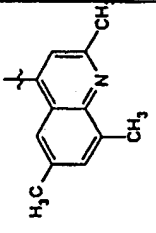
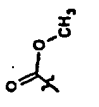
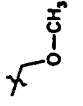
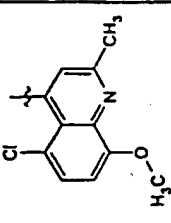
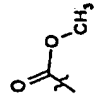
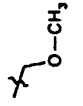
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
124				H	331	330 (M-1)
125				H	448	450 (M+1)
126				H	483	484 (M+1)
127				H	424	425 (M+1)

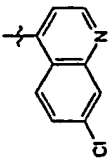
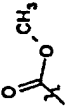
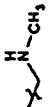
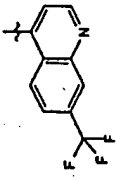
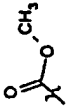

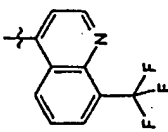
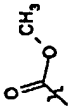

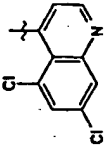
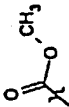

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
128				H	379	380 (M+1)
129				H	311	312 (M+1)
130				H	341	340 (M-1)
131				H	365	366 (M+1)

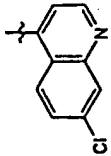
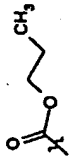

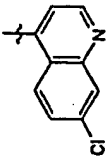
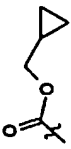

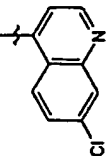
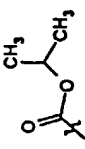

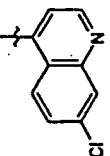
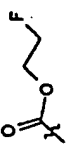
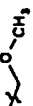
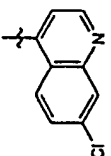
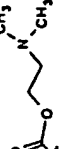
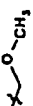
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
132				H	397	398 (M+1)
133				H	413	414 (M+1)
134				H	405	406 (M+1)
135				H	331	
136		H			315	316 (M+1)

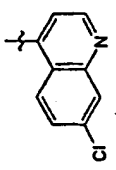


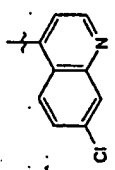

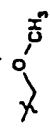
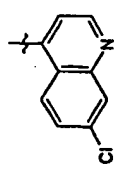
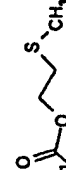

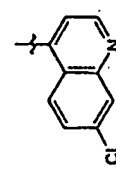


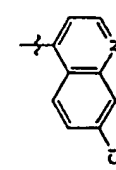

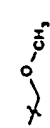


n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observée
137		H			315	316 (M+1)
138		H			315	316 (M+1)
139		H			375	376 (M+1)
140		H			345	346 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
141		H			341	342 (M+1)
142		H			345	346 (M+1)
143		H			339	340 (M+1)
144		H			375	376 (M+1)

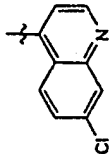
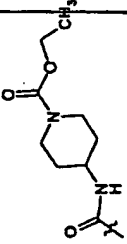

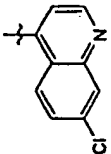
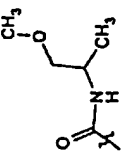

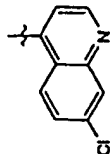
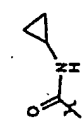

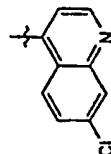
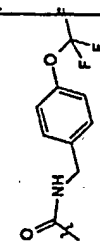

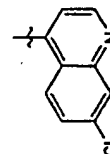


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
145		H			330	331 (M+1)
146		H			335	
147		H			335	
148		H			335	

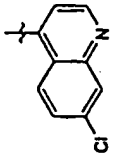
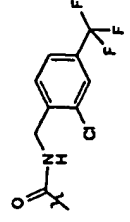
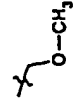
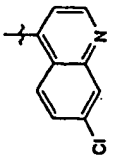
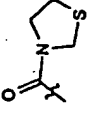
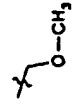
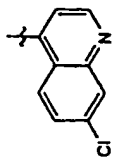
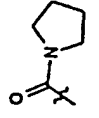
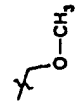
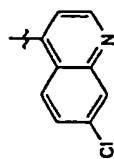
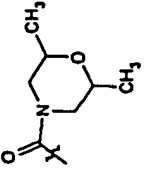
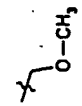
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
149		H			359	360 (M+1)
150		H			371	372 (M+1)
151		H			359	360 (M+1)
152		H			363	364 (M+1)
153		H			388	389 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
154		H			375	376 (M+1)
155		H			389	390 (M+1)
156		H			391	392 (M+1)
157		H			369	370 (M+1)
158		H			385	386 (M+1)

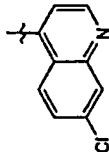
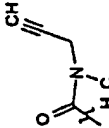

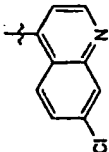


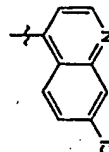
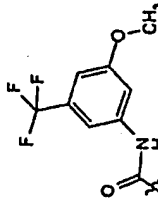

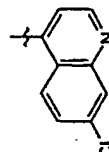


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
159		H			387	388 (M+1)
160		H			369	370 (M+1)
161		H			371	372 (M+1)
162		H			373	374 (M+1)
163				H	394	395 (M+1)

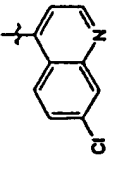
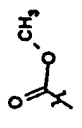
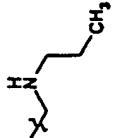
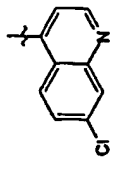
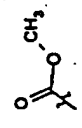
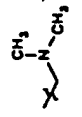
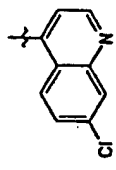
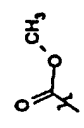
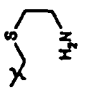
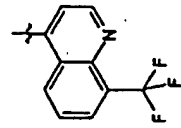
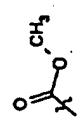
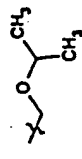
43

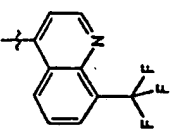
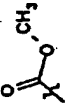

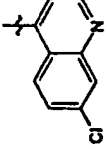
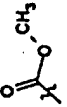

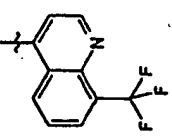


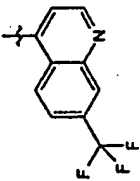
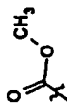

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
164		H			471	472 (M+1)
165		H			488	389 (M+1)
166		H			456	357 (M+1)
167		H			490	491 (M+1)
168		H			355	356 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
169		H			508	509 (M+1)
170		H			388	389 (M+1)
171		H			370	371 (M+1)
172		H			414	415 (M+1)

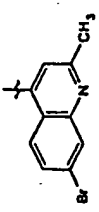
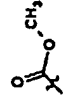

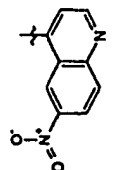
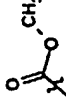

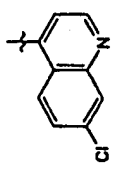
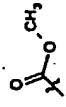
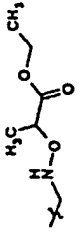
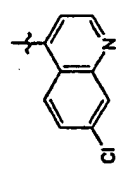
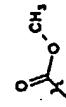
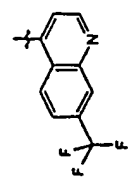
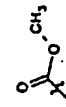
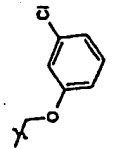


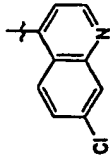

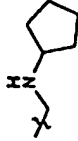
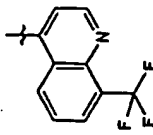
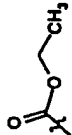

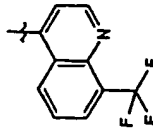

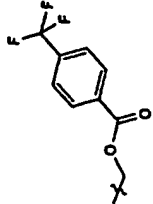
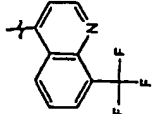

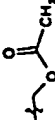
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
173		H			368	369 (M+1)
174		H			410	411 (M+1)
175		H			490	491 (M+1)
176		H			404	405 (M+1)

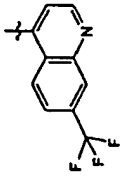
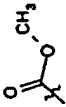

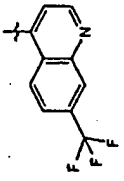
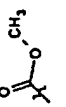
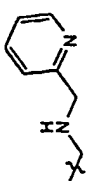
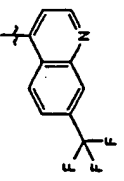
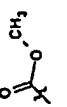
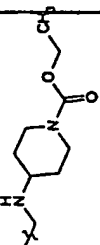
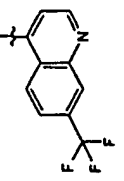
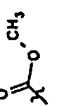

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
177		H			358	359 (M+1)
178		H			344	345 (M+1)
179		H			376	377 (M+1)
180		H			393	

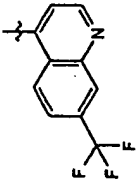
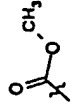
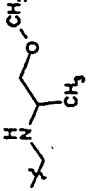
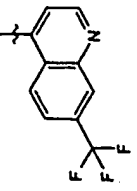
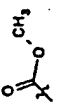
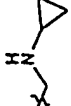
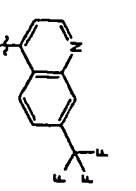
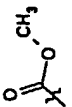
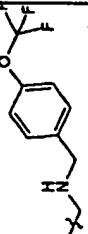
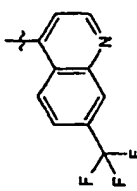

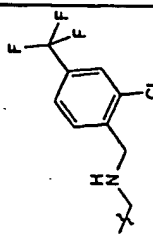
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
181		H			379	
182		H			345	
183		H			413	
184		H			413	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
185		H			413	
186		H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> X		H	335	
187		H			365	366 (M+1)
188		H			345	346 (M+1)

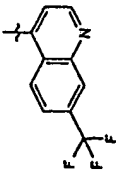
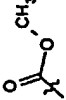

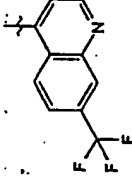
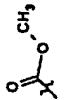

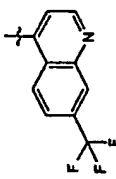
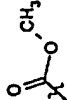

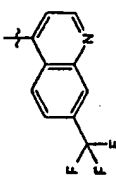
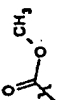
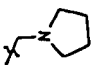
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
189		H			389	390 (M+1)
190		H			342	343 (M+1)
191		H			432	433 (M+1)
192		$\text{H}_2\text{C}-$		H	301	
193		H			461	

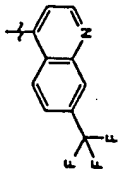
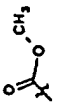
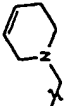
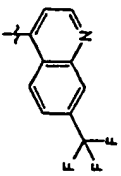

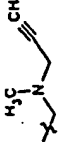
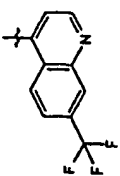

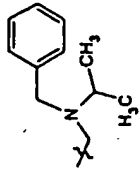
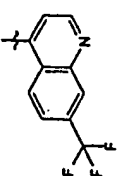
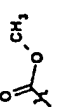
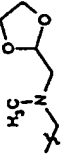
n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
194		H			384	
195		H			393	
196		H			523	524 (M+1)
197		H			393	394 (M+1)

n°	A	B	C	D	masse théorique	masse observée
198		H			453	462 (M-1)
199		H			441	442 (M+1)
200		H			505	506 (M+1)
201		H			475	476 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
202		H			422	423 (M+1)
203		H			390	391 (M+1)
204		H			524	525 (M+1)
205		H			542	541 (M-1)

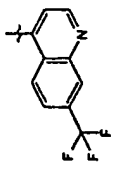
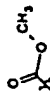
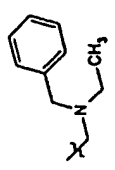
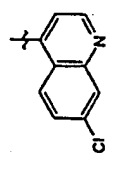
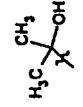
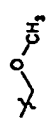
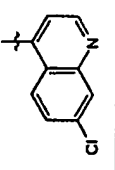
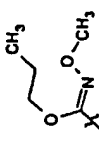

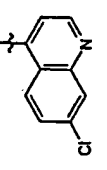
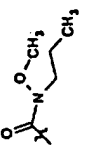
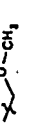


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
206		H			435	434 (M-1)
207		H			446	447 (M+1)
208		H			422	423 (M+1)
209		H			404	405 (M+1)

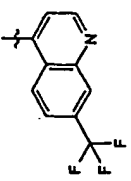

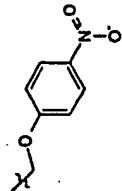
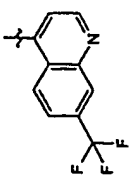

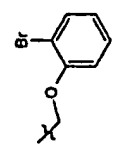
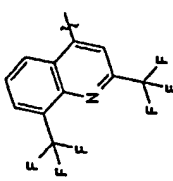


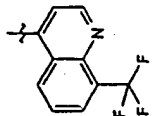


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
210		H			416	417 (M+1)
211		H			402	403 (M+1)
212		H			482	483 (M+1)
213		H			450	451 (M+1)

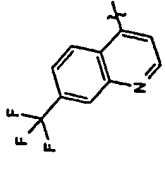
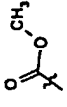
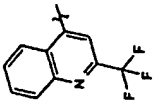
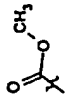
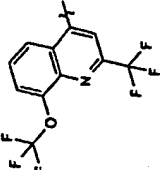
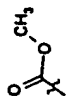
(7)

- 89 -

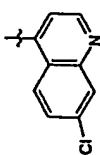
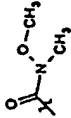

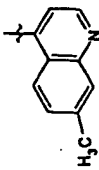
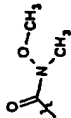

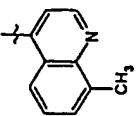
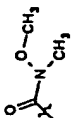

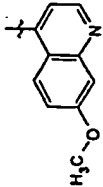
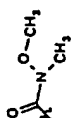

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
214		H			468	469 (M+1)
215		H			331	332 (M+1)
216		H			388	389 (M+1)
217		H			388	389 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
218				H	379	380 (M+1)
219		H			438	437 (M+1)
220		H			436	437 (M+1)
221		H			394	395 (M+1)

n°	A	B	C	D	masse théorique	masse observée
222		H			472	473 (M+1)
223		H			505	506 (M+1)
224				H	403	404 (M+1)
225				H	335	336 (M+1)

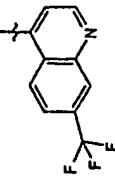
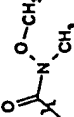
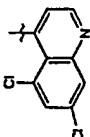
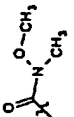
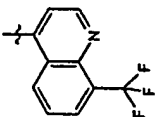
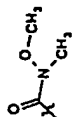
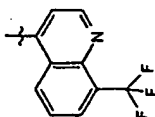
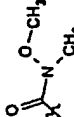
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
226		$\text{-CH}_3$		H	335	336 (M+1)
227		$\text{-CH}_3$		H	335	338 (M+1)
228		$\text{-CH}_3$		H	419	420 (M+1)

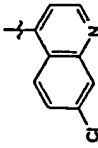
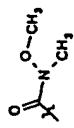
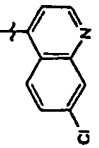
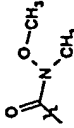
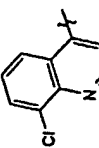
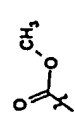
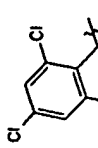
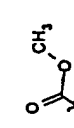
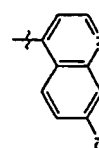
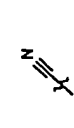
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
229		$\text{---CH}_2\text{---}$		H	453	454 (M+1)
230		$\text{---CH}_2\text{---}$		H	349	350 (M+1)
231		H			394	395 (M+1)

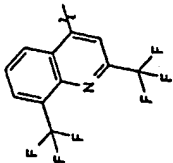


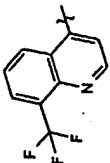


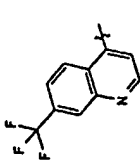


n°	A	B	C	D'	Masse théorique	Masse observée
232		H			374	375 (M+1)
233		H			354	355 (M+1)
234		H			354	355 (M+1)
235		H			370	371 (M+1)



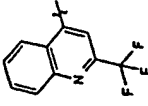
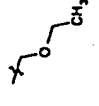
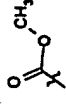
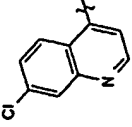
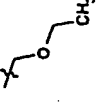
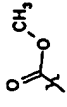
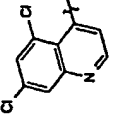
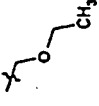
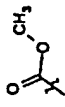
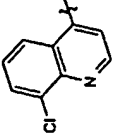
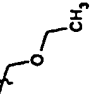
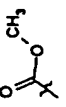
- 95 -

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
236		H		X-CH <sub>3</sub>	364	365 (M+1)
237		H		X-CH <sub>3</sub>	364	365 (M+1)
238		H		X-CH <sub>3</sub>	364	365 (M+1)
239		H <sub>2</sub> C-X		H	364	365 (M+1)

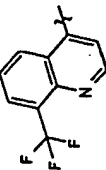
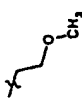
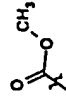
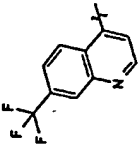
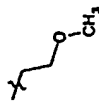
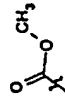
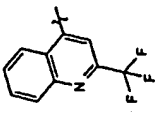
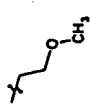
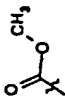
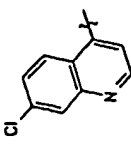
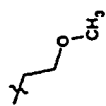
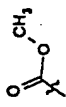
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
240		H		X-CH <sub>3</sub>	330	331 (M+1)
241		H <sub>3</sub> C-X		H	330	331 (M+1)
242		X-CH <sub>3</sub>		H	301	302 (M+1)
243		X-CH <sub>3</sub>		H	335	336 (M+1)
244		H <sub>3</sub> C-X		X-NH <sub>2</sub>	283	284 (M+1)

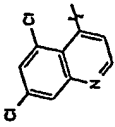
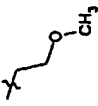
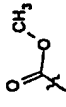
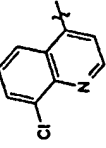
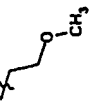
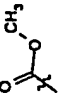
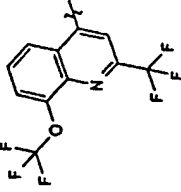
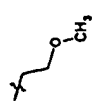
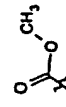
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
245				H	447	448 (M+1)
246				H	379	380 (M+1)
247				H	379	380 (M+1)

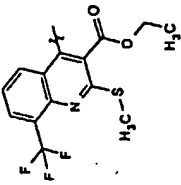
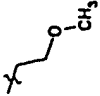

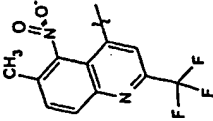
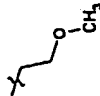

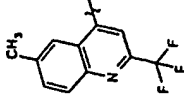


- 98 -

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
248				H	379	380 (M+1)
249				H	345	346 (M+1)
250				H	379	380 (M+1)
251				H	345	346 (M+1)

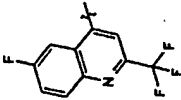
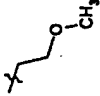

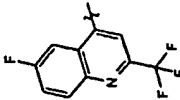


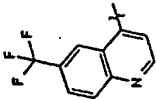


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
252				H	463	464 (M+1)
253				H	393	394 (M+1)
254				H	447	448 (M+1)

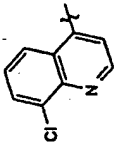
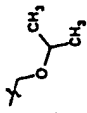

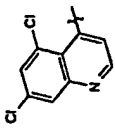
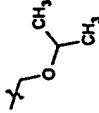

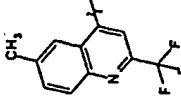
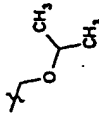

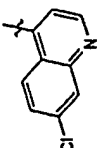

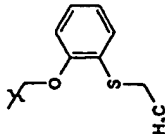
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
255				H	379	380 (M+1)
256				H	379	380 (M+1)
257				H	379	380 (M+1)
258				H	345	346 (M+1)

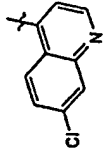
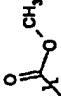
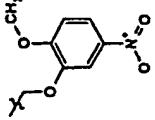
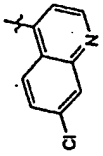
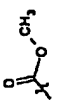
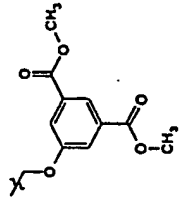
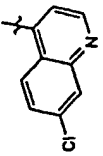
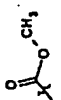
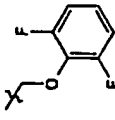
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
259				H	379	380 (M+1)
260				H	345	346 (M+1)
261				H	463	464 (M+1)

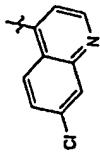

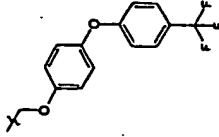
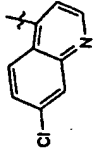

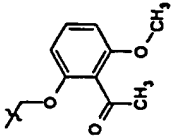
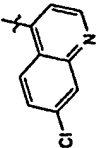

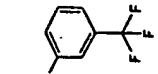
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
262				H	497	498 (M+1)
263				H	438	437 (M-1)
264				H	393	394 (M+1)

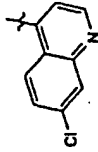

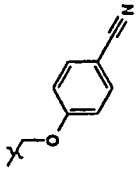
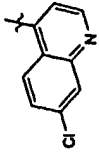

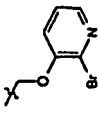
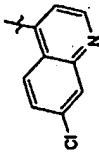

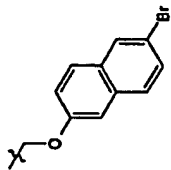
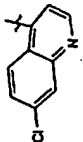

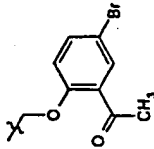


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
265				H	397	398 (M+1)
266				H	353	354 (M+1)
267				H	379	380 (M+1)

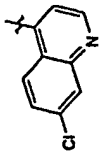

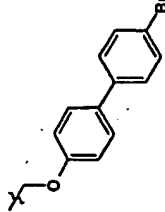
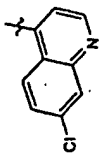

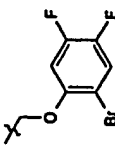
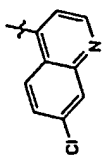

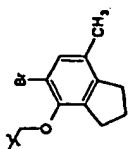
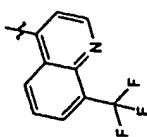

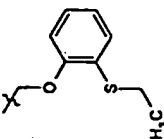
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
268				H	359	358 (M-1)
269				H	393	394 (M+1)
270				H	407	408 (M+1)
271		H			453	454 (M+1)

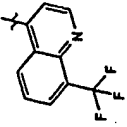
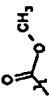
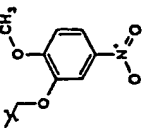
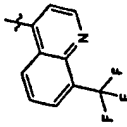

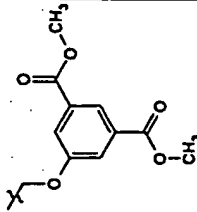
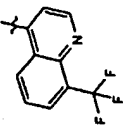
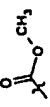
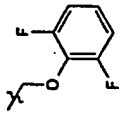
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
272		H			468	469 (M+1)
273		H			509	510 (M+1)
274		H			429	430 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
275		H			553	554 (M+1)
276		H			465	466 (M+1)
277		H			461	462 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
278		H			418	419 (M+1)
279		H			472	473 (M+1)
280		H			521	522 (M+1)
281		H			513	514 (M+1)

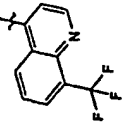
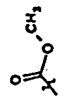
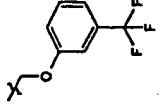
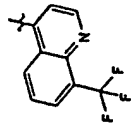
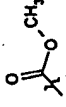
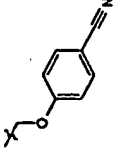
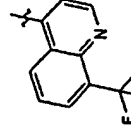
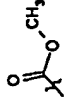
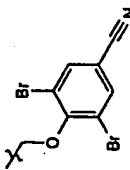
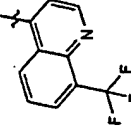
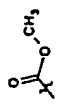
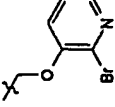
α

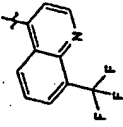

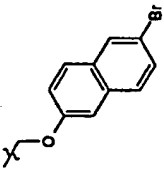
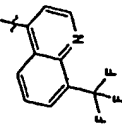

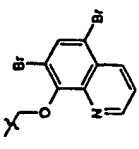
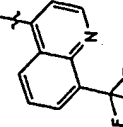

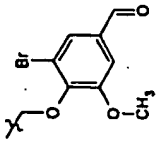
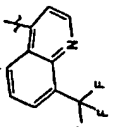

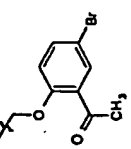
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
282		H			547	548 (M+1)
283		H			507	508 (M+1)
284		H			525	528 (M+1)
285		H			487	488 (M+1)

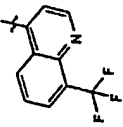
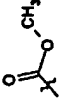
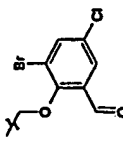
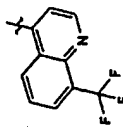
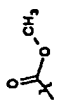
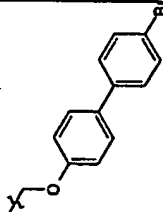
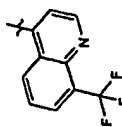
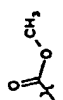
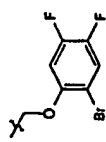
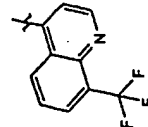

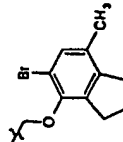
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
286		H			502	503 (M+1)
287		H			543	544 (M+1)
288		H			463	464 (M+1)

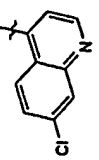
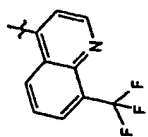
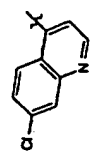
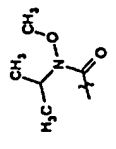
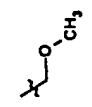
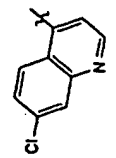
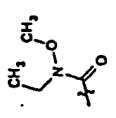

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
289		H			497	498 (M+1)
290		H			587	588 (M+1)
291		H			499	500 (M+1)

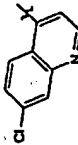
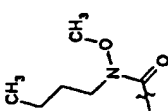

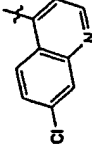
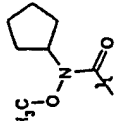

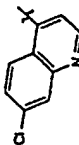
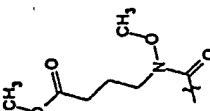



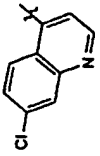
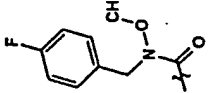

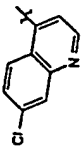
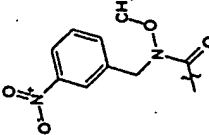

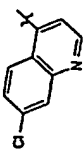
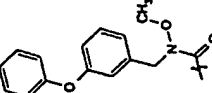

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
292		H			495	496 (M+1)
293		H			452	453 (M+1)
294		H			608	609 (M+1)
295		H			506	507 (M+1)

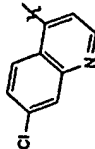
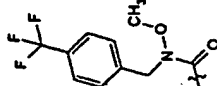

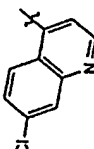
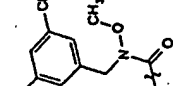

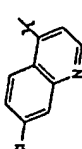
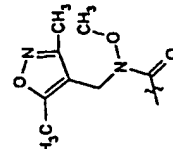

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
296		H			555	556 (M+1)
297		H			634	635 (M+1)
298		H			563	564 (M+1)
299		H			547	548 (M+1)

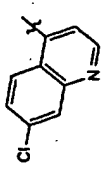
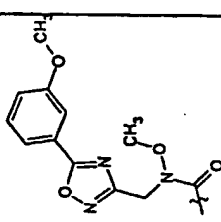
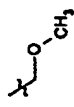
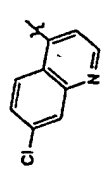
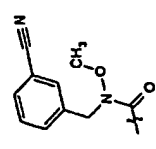
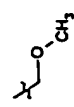
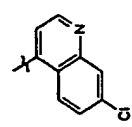
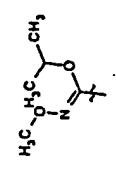
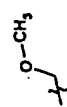
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
300		H			567	568 (M+1)
301		H			581	582 (M+1)
302		H			541	542 (M+1)
303		H			559	560 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
304		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$	$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	H	268	269 (M+1)
305		$\text{H}_3\text{C}-\text{X}$	$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{X}-\text{NH}_2$	317	318 (M+1)
306		H			388	389 (M+1)
307		H			374	375 (M+1)

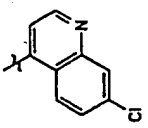
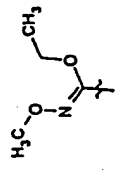
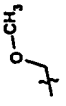
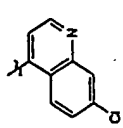
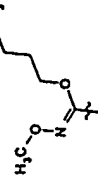

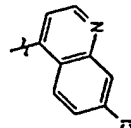
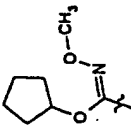
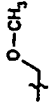
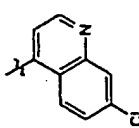
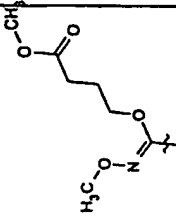
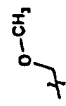
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
308		H			402	403 (M+1)
309		H			414	415 (M+1)
310		H			446	447 (M+1)

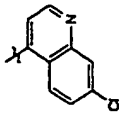
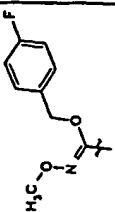
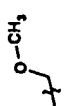
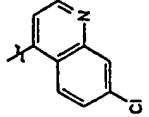
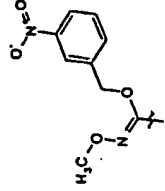
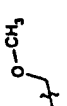
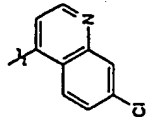
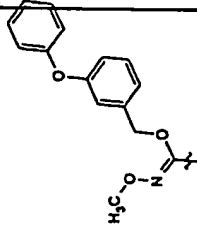
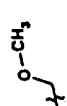
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
311		H			454	455 (M+1)
312		H			481	482 (M+1)
313		H			528	529 (M+1)

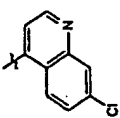
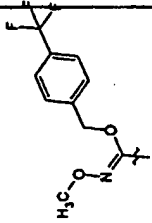

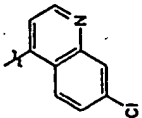
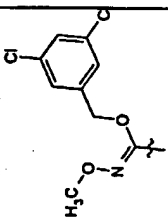
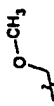
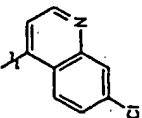
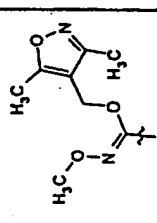

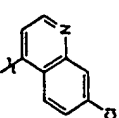
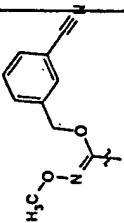
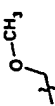
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
314		H			504	505 (M+1)
315		H			504	505 (M+1)
316		H			455	456 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
317		H			534	535 (M+1)
318		H			461	462 (M+1)
319		H			388	389 (M+1)

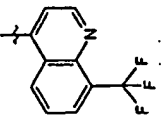


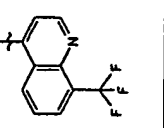
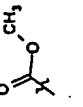
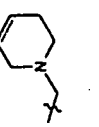
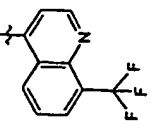
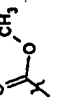
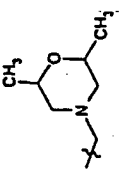


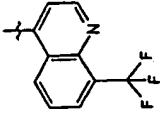

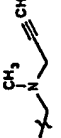
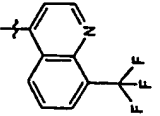

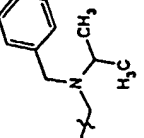
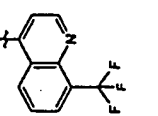

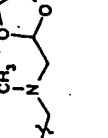
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
320		H			374	375 (M+1)
321		H			402	403 (M+1)
322		H			414	415 (M+1)
323		H			446	447 (M+1)

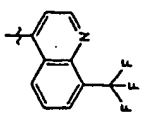

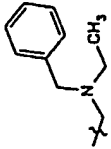
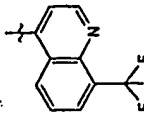

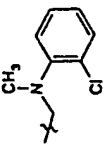
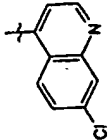

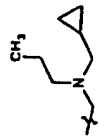
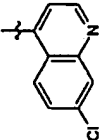

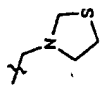
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
324		H			454	455 (M+1)
325		H			481	482 (M+1)
326		H			528	529 (M+1)

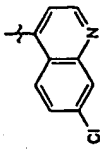


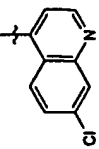

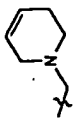
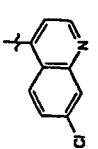

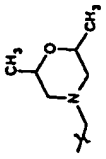
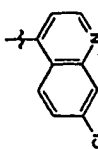

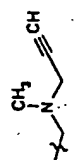
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
327		H			504	505 (M+1)
328		H			504	505 (M+1)
329		H			455	456 (M+1)
330		H			461	462 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
331				H	409	410 (M+1)
332		H			505	505 (M+1)
333		H			390	390 (M+1)
334		H			446	446 (M+1)

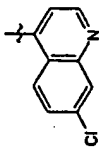

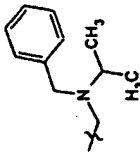
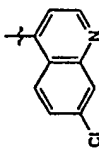

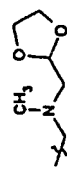
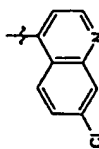

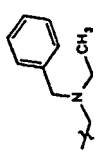
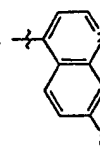

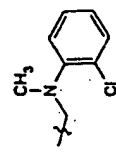
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
335		H			404	404 (M+1)
336		H			416	416 (M+1)
337		H			448	448 (M+1)

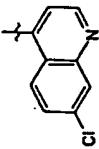

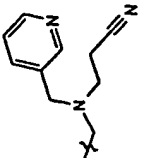
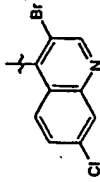

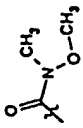
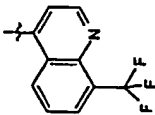


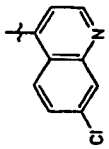


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
338		H			402	403 (M+1)
339		H			482	481 (M-1)
340		H			450	451 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
341		H			468	469 (M+1)
342		H			474	475 (M+1)
343		H			412	413 (M+1)
344		H			388	389 (M+1)

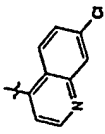

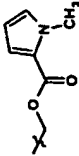
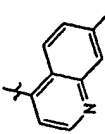

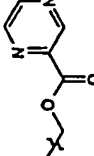
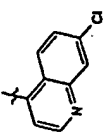

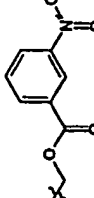
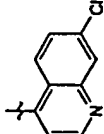

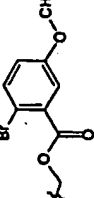
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
345		H			370	371 (M+1)
346		H			382	383 (M+1)
347		H			414	415 (M+1)
348		H			368	369 (M+1)

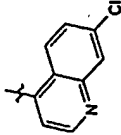

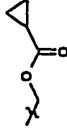
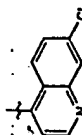

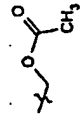
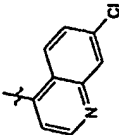

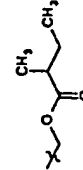
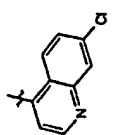

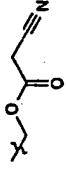


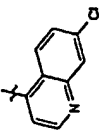

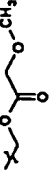
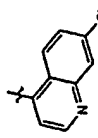

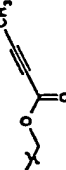
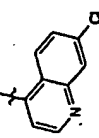


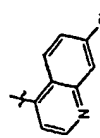

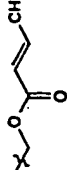
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
349		H			448	449 (M+1)
350		H			416	417 (M+1)
351		H			434	435 (M+1)
352		H			440	441 (M+1)

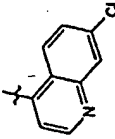

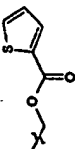
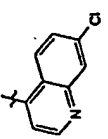

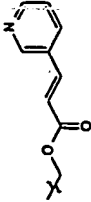
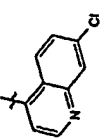


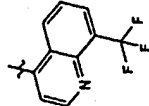

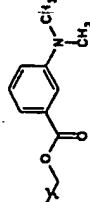
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
353		H			460	461 (M+1)
354				H	438	439 (M+1)
355				H	365	366 (M+1)
356		H			303	304 (M+1)

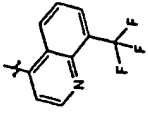

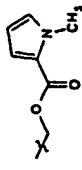
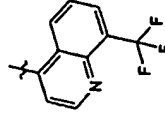

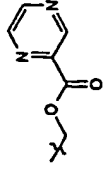
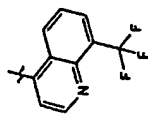
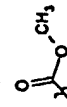
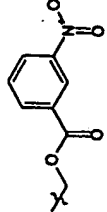
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
357				H	457	458 (M+1)
358				H	406	407 (M+1)
359		H			298	299 (M+1)
360		H			464	465 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
361		H			424	425 (M+1)
362		H			423	424 (M+1)
363		H			466	467 (M+1)
364		H			529	530 (M+1)

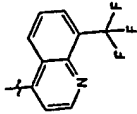

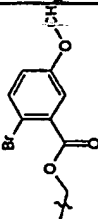
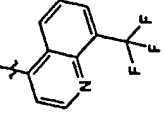

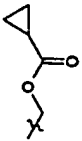
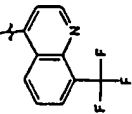

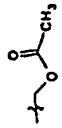
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
365		H			385	386 (M+1)
366		H			359	360 (M+1)
367		H			401	402 (M+1)
368		H			384	385 (M+1)

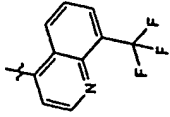

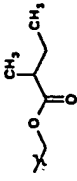
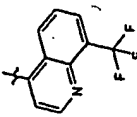

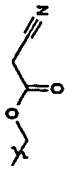
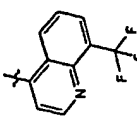

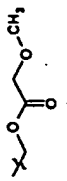
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
369		H			389	390 (M+1)
370		H			383	384 (M+1)
371		H			429	430 (M+1)
372		H			385	386 (M+1)

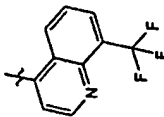

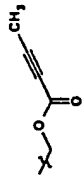
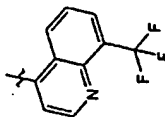


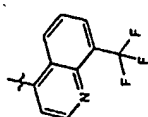

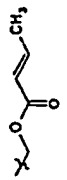
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
373		H			427	428 (M+1)
374		H			448	449 (M+1)
375		H			479	480 (M+1)
376		H			498	497 (M-1)

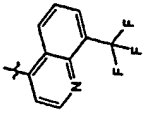
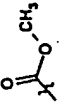
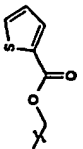
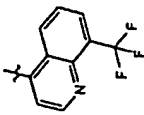
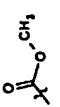
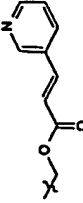
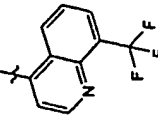

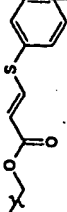
n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
377		H			458	457 (M-1)
378		H			457	458 (M+1)
379		H			500	501 (M+1)

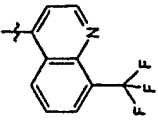


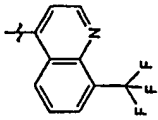

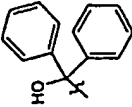
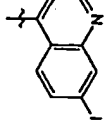
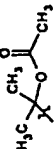

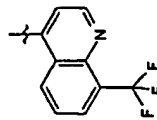

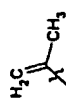


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
380		H			563	564 (M+1)
381		H			419	420 (M+1)
382		H			393	394 (M+1)

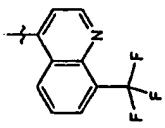


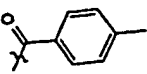
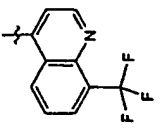



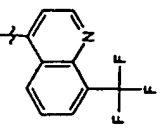



n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
383		H			435	434 (M-1)
384		H			418	419 (M+1)
385		H			423	422 (M-1)

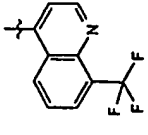


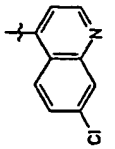


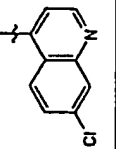


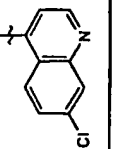

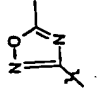
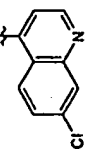


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
386		H			417	418 (M+1)
387		H			463	462 (M-1)
388		H			419	418 (M-1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
389		H			461	460 (M-1)
390		H			482	483 (M+1)
391		H			513	514 (M+1)

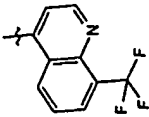

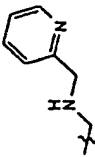
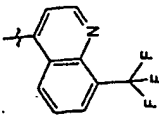


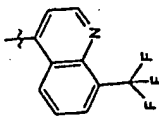

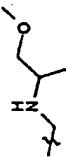
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
392				H	393	394 (M+1)
393				H	489	490 (M+1)
394		H			373	374 (M+1)
395				H	347	348 (M+1)

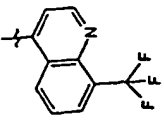

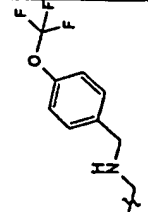
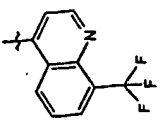

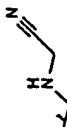
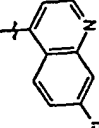


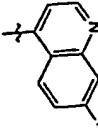

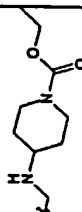
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
396		H			400	401 (M+1)
397					379	380 (M+1)
398				H	301	302 (M+1)
399		H			315	316 (M+1)

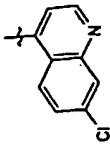


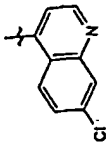

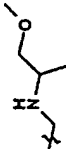
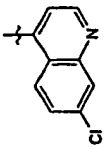


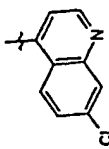

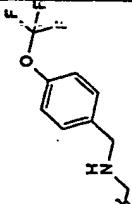
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
400					483	485 (M+2)
401					409	410 (M+1)
402					423	424 (M+1)

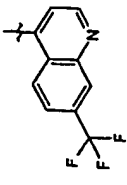

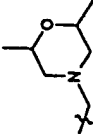
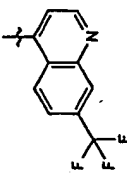

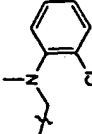
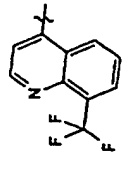


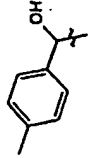
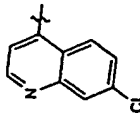



n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
403				H	378	379 (M+1)
404				H	321	322 (M)
405		H			331	332 (M+1)
406				H	325	326 (M+1)
407		H			355	356 (M+1)

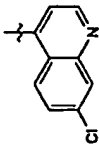
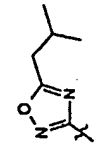

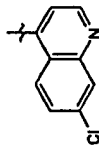



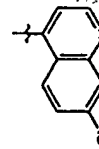
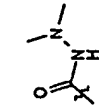

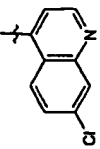
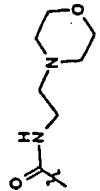

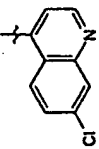




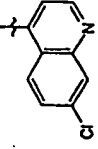
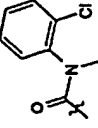

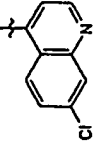
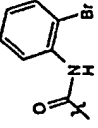

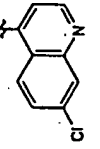
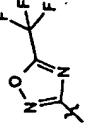

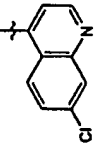
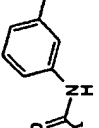

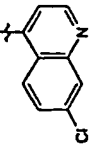



n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
408		H			441	
409		H			475	
410		H			422	

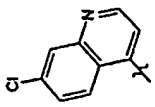
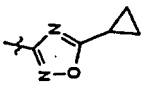

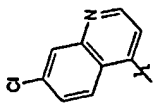
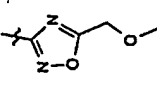

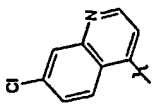
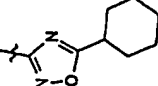

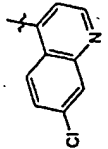
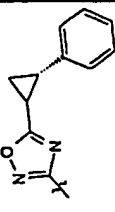

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
411		H			524	
412		H			389	
413		H			429	
414		H			471	

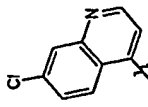
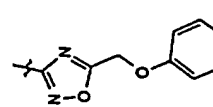

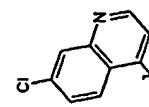
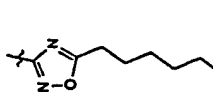

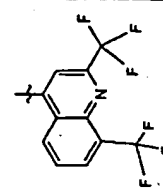

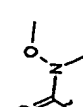
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
415		H			441	
416		H			388	
417		H			356	
418		H			490	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
419		H			448	
420		H			474	
421					485	486 (M+1)
422					457	458 (M+1)

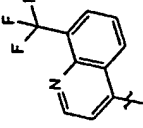

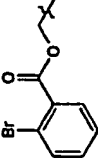
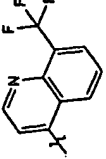

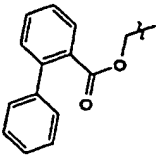
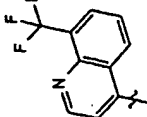

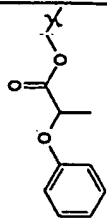
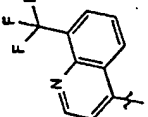

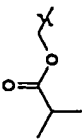
n°	A	B	C	D	masse théorique	masse observée
423		H			397	398 (M+1)
424					449	451 (M+2)
425		H			359	360 (M+1)
426		H			429	430 (M+1)
427		H			330	331 (M+1)

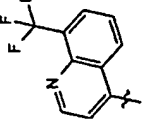

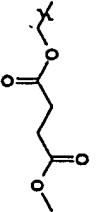
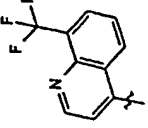

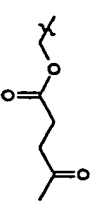
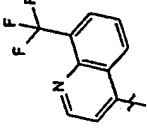

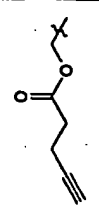
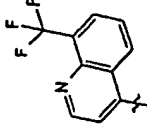

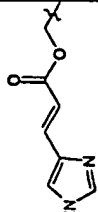
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
428		H			440	441 (M+1)
429		H			470	471 (M+1)
430		H			409	412 (M+3)
431		H			420	421 (M+1)
432					377	378 (M+1)

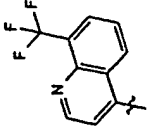

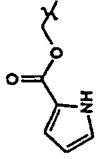
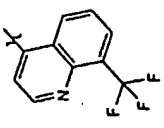

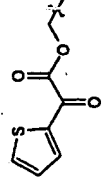
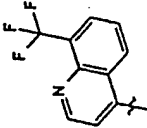

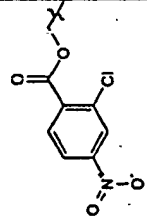
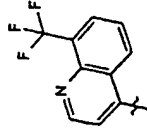

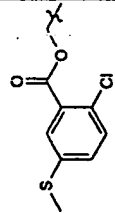
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
433		H			381	382 (M+1)
434		H			385	386 (M+1)
435		H			423	424 (M+1)
436		H			457	458 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
437		H			447	448 (M+1)
438		H			425	426 (M+1)
439				H	462	



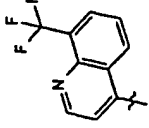

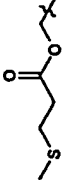
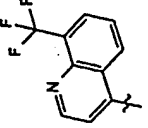

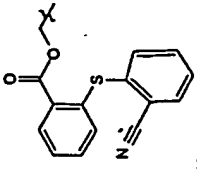
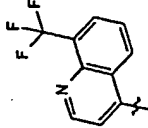

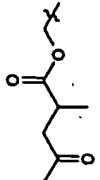
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
440		H			533	
441		H			531	
442		H			499	
443		H			421	

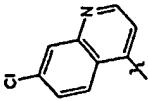
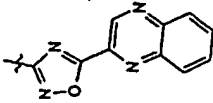

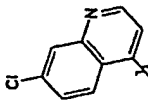
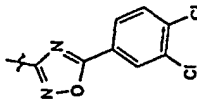

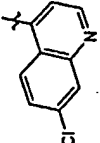
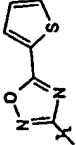

n°	A	B	C	D	Massa théorique	Massa observée
444		H			465	
445		H			449	
446		H			431	
447		H			471	

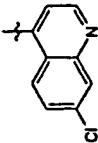



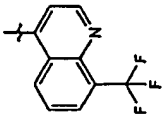
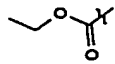
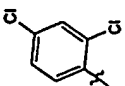
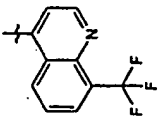


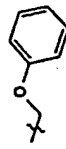
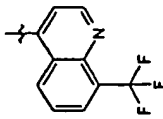


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
448		H			444	
449		H			489	
450		H			534	
451		H			535	

n°	A	B	C	D	Mass théorique	Mass observée
452		H			534	
453		H			541	
454		H			573	

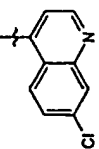


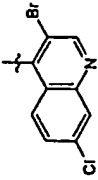


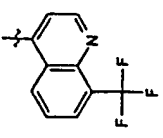


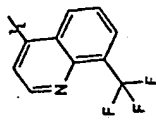

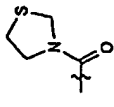
n°	A	B	C	D	masse théorique	masse observée
455		H			559	
456		H			514	
457		H			467	
458		H			520	

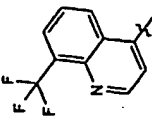

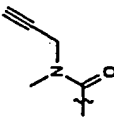
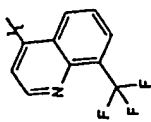

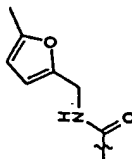
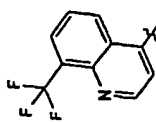


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
459		H			453	
460		H			588	
461		H			463	

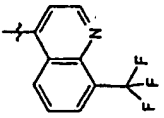


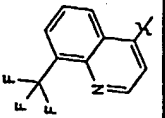


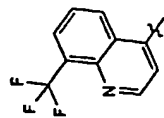


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
462		H			469	470 (M+1)
463		H			485	486 (M+1)
464		H			423	424 (M+1)

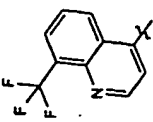

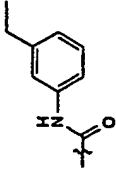
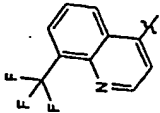

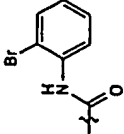
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
465					393	394 (M+1)
466				H	479	480 (M+1)
467					441	443 (M+2)
468				H	328	330 (M+2)

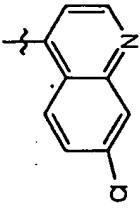

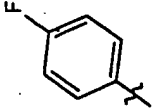

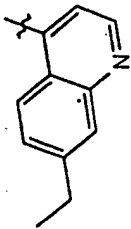

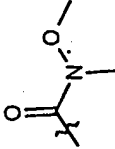
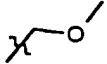
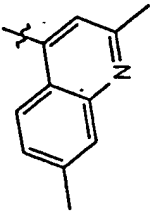

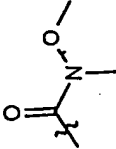
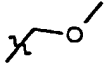
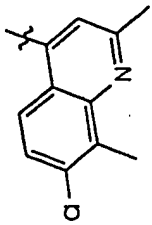

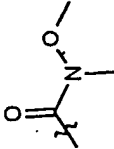
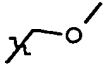


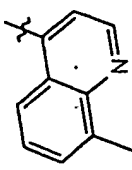

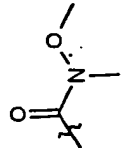
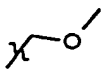
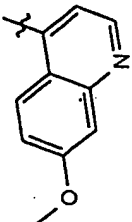

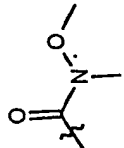
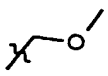
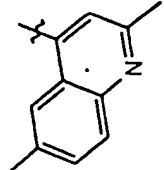

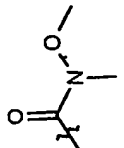
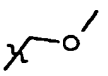
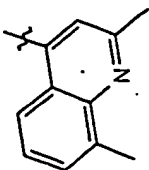

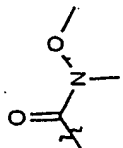
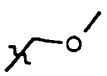
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
469				H	294	295 (M+1)
470		H			409	412 (M+3)
471				H	332	333 (M+1)
472				H	422	423 (M+1)

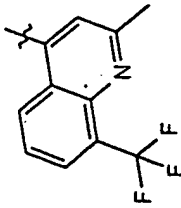

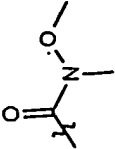
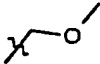
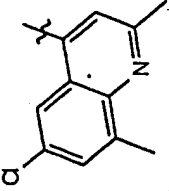

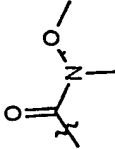
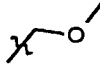
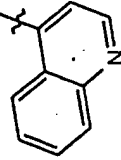

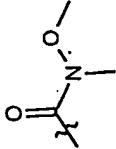

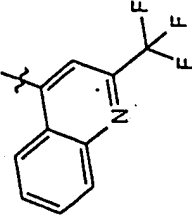

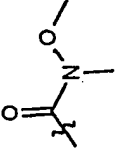

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
473				H	402	403 (M+1)
474				H	444	445 (M+1)
475				H	393	394 (M+1)

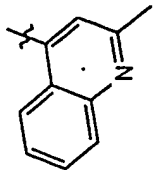

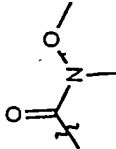
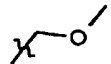
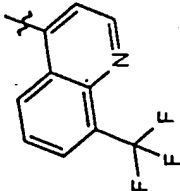

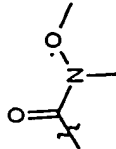
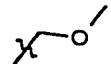
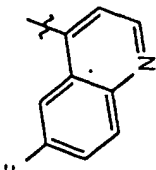

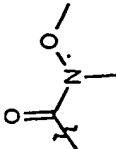
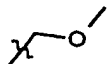
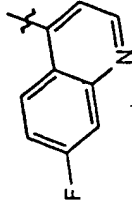

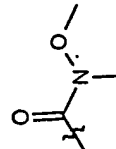
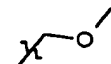
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
476				H	365	
477				H	463	464 (M+1)
478				H	364	365 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
479				H	454	455 (M+1)
480				H	504	503 (M-1)

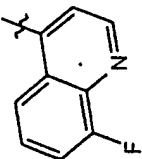

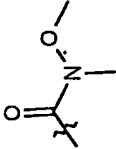

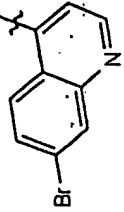

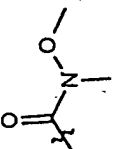

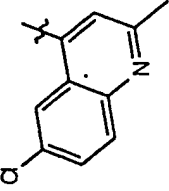

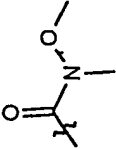
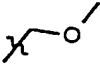
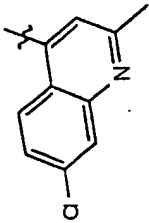

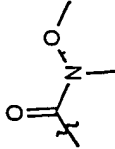

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
481					367	
482					354	355 (M+1)
483					354	355 (M+1)
484					388	389 (M+1)

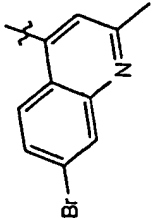

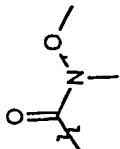
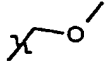
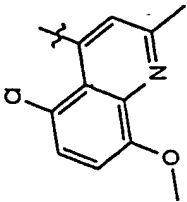

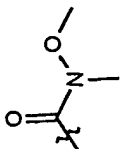
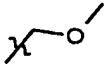
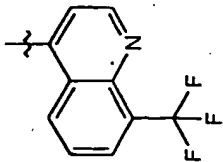

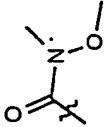

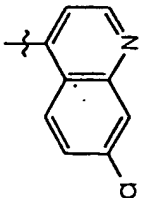

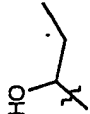
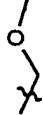
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
485					340	341 (M+1)
486					356	357 (M+1)
487					354	355 (M+1)
488					354	355 (M+1)

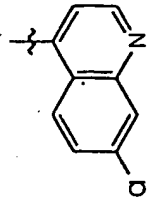

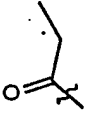
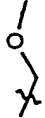
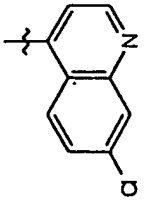



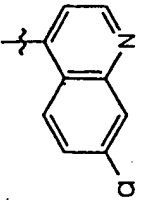

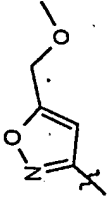

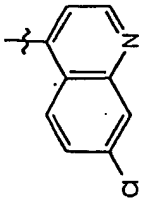

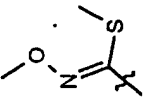
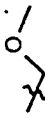
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
489					408	409 (M+1)
490					388	389 (M+1)
491					326	326 (M+1)
492					394	395 (M+1)

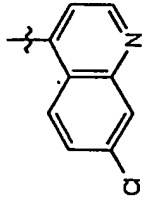

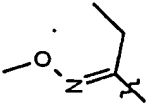

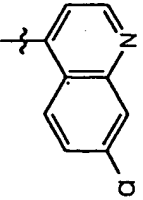

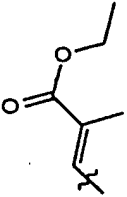

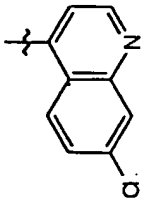

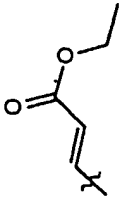

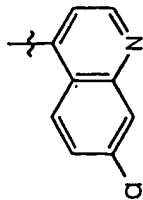

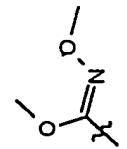

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
493					340	341 (M+1)
494					394	395 (M+1)
495					344	345 (M+1)
496					344	345 (M+1)

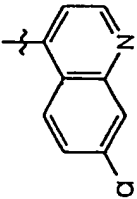

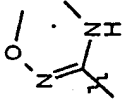

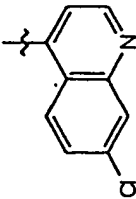

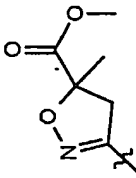

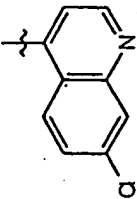

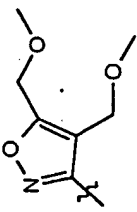

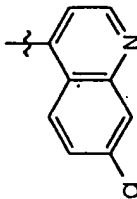

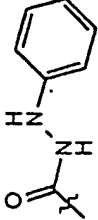



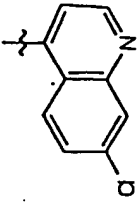

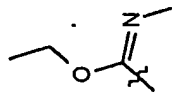

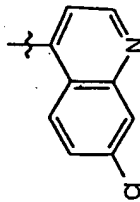

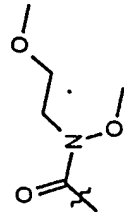
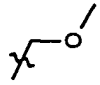
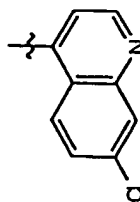

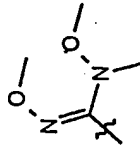
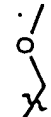
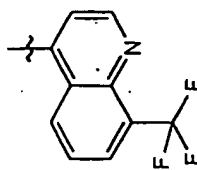
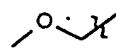
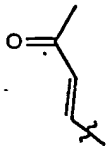

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
497					344	345 (M+1)
498					404	405 (M+1)
499					374	375 (M+1)
500					374	375 (M+1)

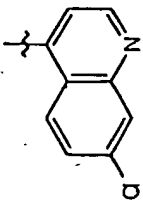

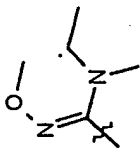

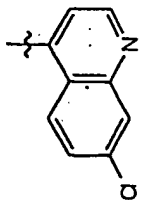



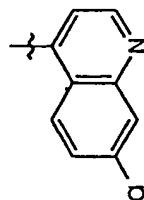

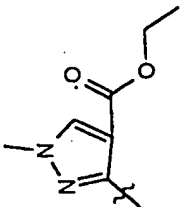

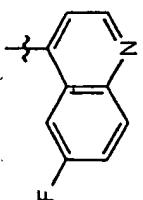

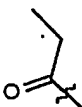

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
501					418	419 (M+1)
502					404	405 (M+1)
503					380	
504					331	332 (M+1)

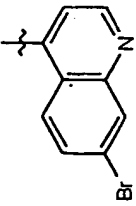

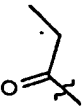

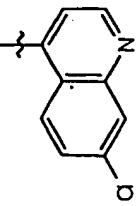

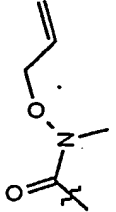

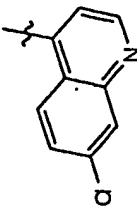

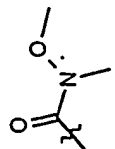

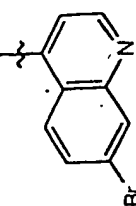

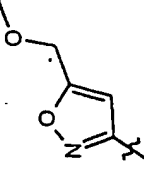

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
505					329	330 (M+1)
506					355	356 (M+1)
507					384	385 (M+1)
508					376	377 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
509					358	
510					385	
511					371	
512					360	

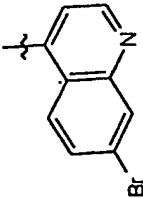

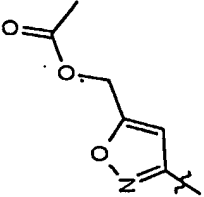
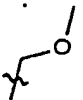
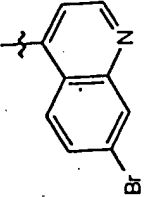

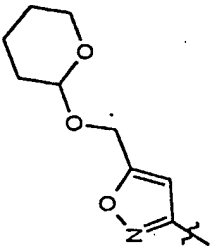
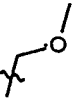
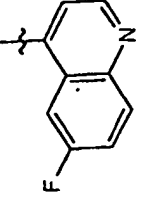

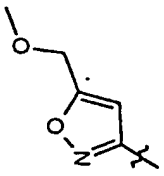
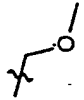
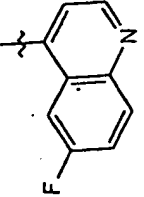

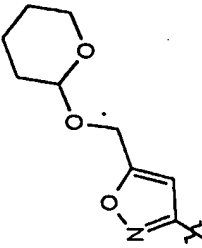
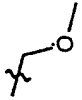
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
513					359	360 (M+1)
514					414	415 (M+1)
515					428	429 (M+1)
516					407	409 (M+1)

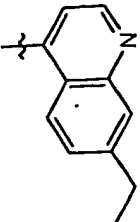

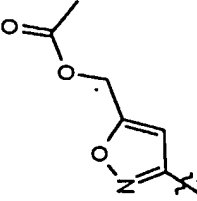

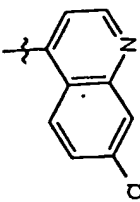

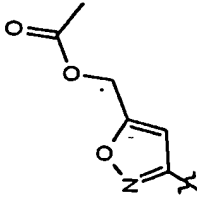

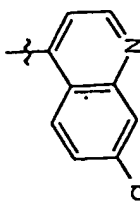

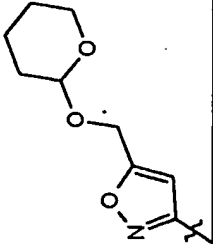

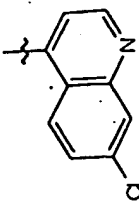

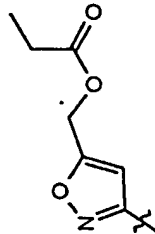

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
517					358	359 (M+1)
518					404	405 (M+1)
519					389	390 (M+1)
520					375	376 (M+1)

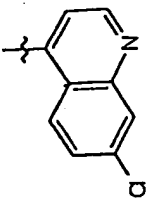

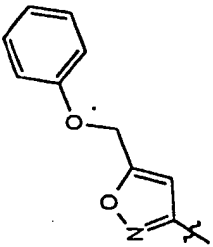

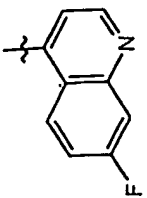

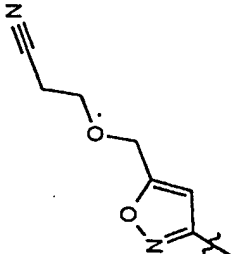

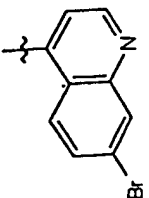

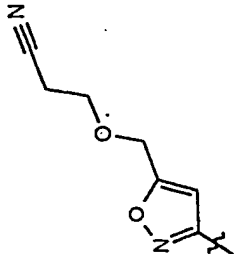

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
521					387	388 (M+1)
522					313	
523					425	426 (M+1)
524					313	

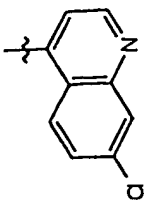

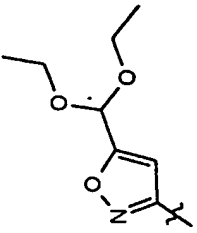
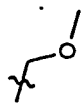
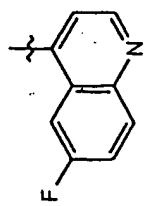

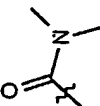

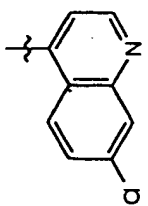

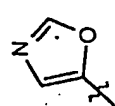
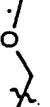
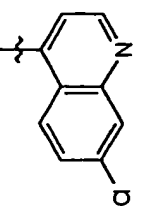

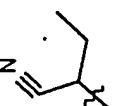
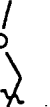
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
525					373	
526					386	387 (M+1)
527					358	359 (M+1)
528					428	429 (M+1)

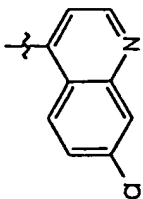



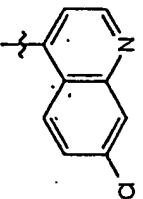

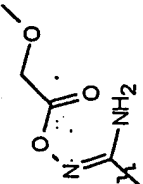
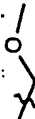
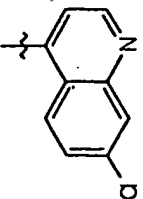

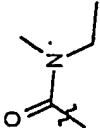

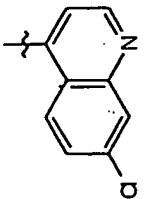

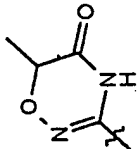



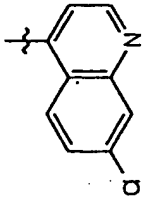


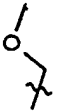
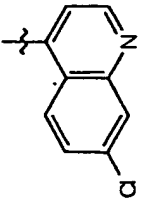

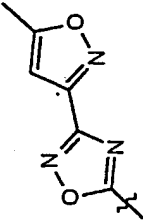

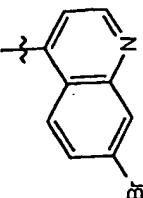

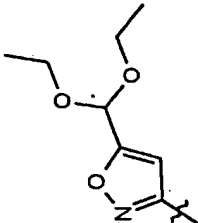
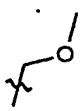
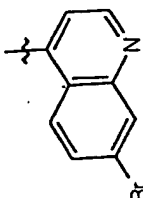

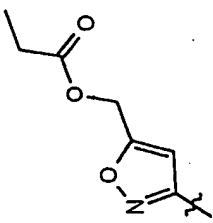
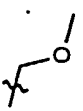
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
529					456	457 (M+1)
530					498	499 (M+1)
531					368	369 (M+1)
532					438	439 (M+1)

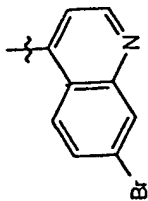
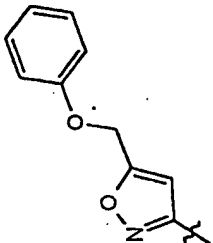

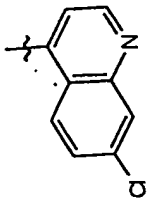
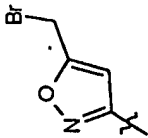

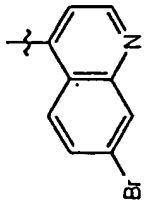
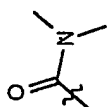
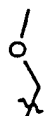
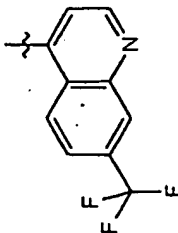
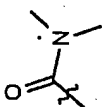
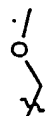
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
533					406	407 (M+1)
534					412	413 (M+1)
535					454	455 (M+1)
536					426	427 (M+1)

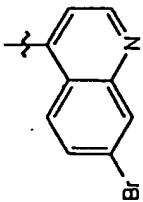

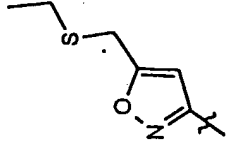
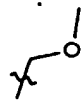
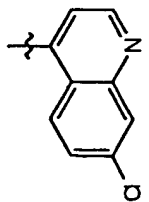

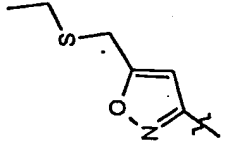
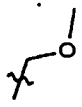
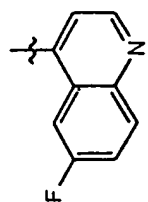

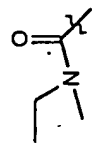
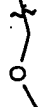
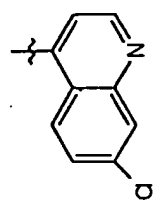

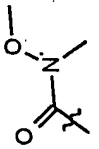
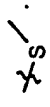
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
537					446	447 (M+1)
538					407	408 (M+1)
539					467	468 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
540					442	443 (M+1)
541					328	
542					340	
543					340	

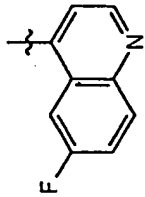



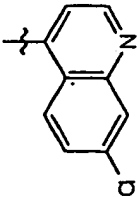

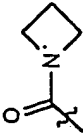

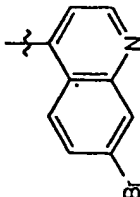

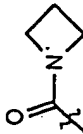

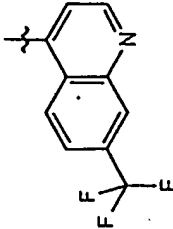

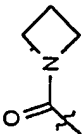

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
544					355	356 (M+1)
545					403	
546					358	359 (M+1)
547					385	386 (M+1)

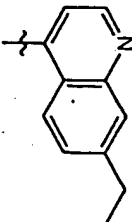

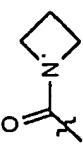
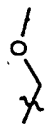
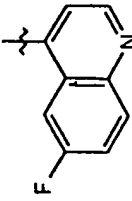

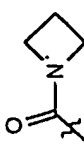

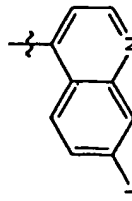

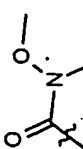
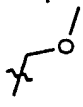
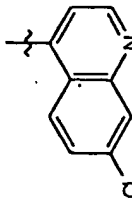


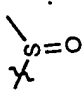
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
548					344	
549					422	423 (M+1)
550					486	487 (M+1)
551					470	471 (M+1)

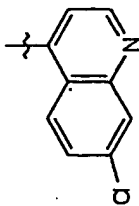

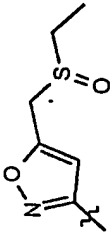
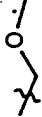
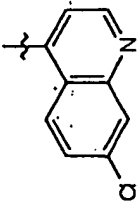

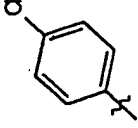

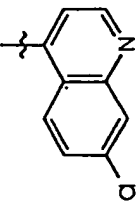

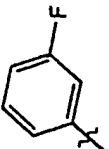

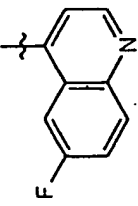


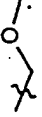
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
552		$\text{---H}$			490	491 (M+1)
553		$\text{---H}$			432	433 (M+1)
554		$\text{---H}$			388	390 (M+1)
555		$\text{---H}$			378	380 (M+1)

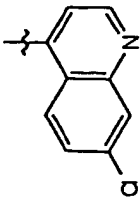

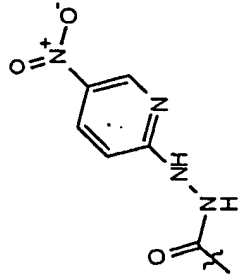

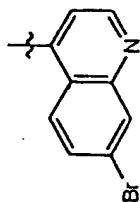

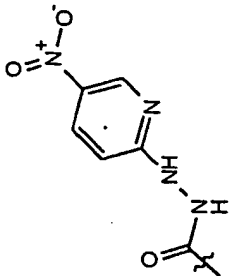
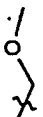
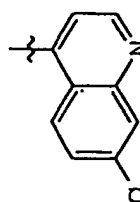

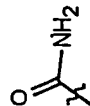

n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observée
556					458	460 (M+1)
557					414	415 (M+1)
558					342	343 (M+1)
559					362	363 (M+1)

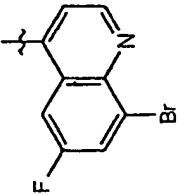



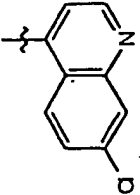

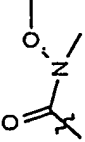
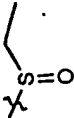
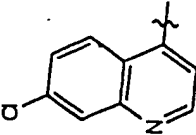

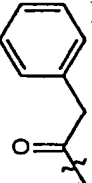
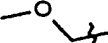
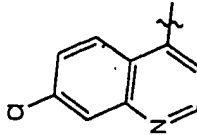

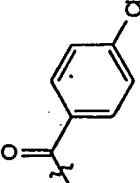
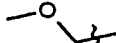


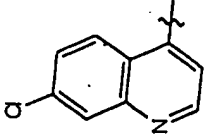

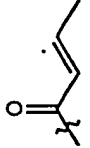

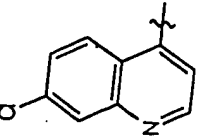

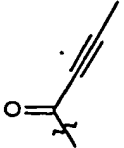

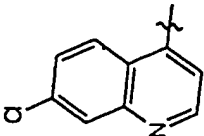

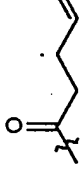

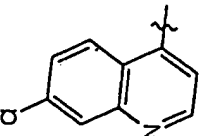

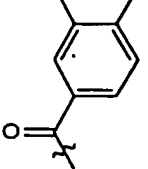

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
560					368	369 (M+1)
561					356	357 (M+1)
562					400	402 (M+1)
563					390	391 (M+1)

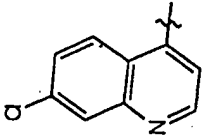

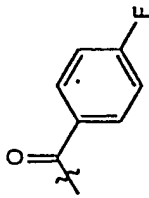
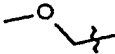
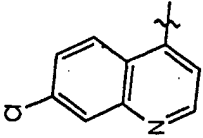

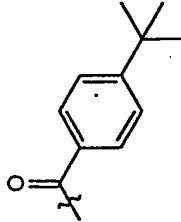
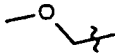
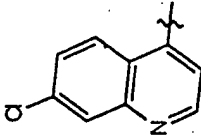

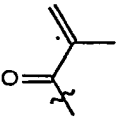
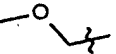
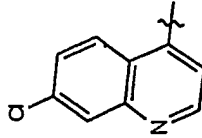

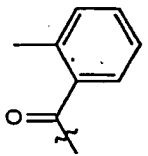

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
564					350	351 (M+1)
565					340	341 (M+1)
566					452	453 (M+1)
567					378	379 (M+1)

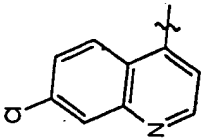


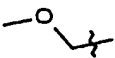
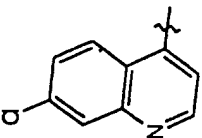

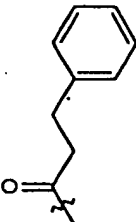
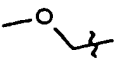
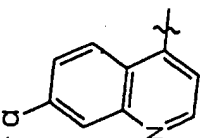

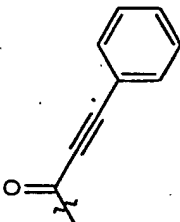
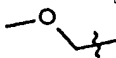
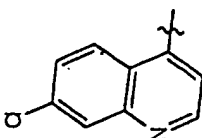

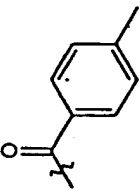
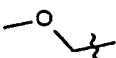
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
568					430	431 (M+1)
569					383	384 (M+1)
570					367	368 (M+1)
571					335	337 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
572					453	454 (M+1)
573					497	498 (M+1)
574					287	288 (M+1)

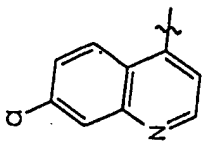


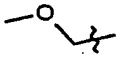
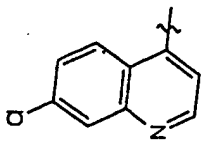

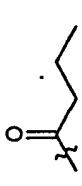
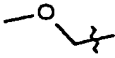
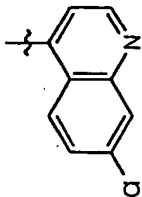

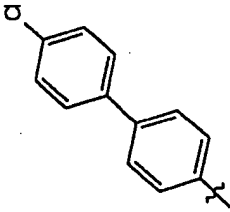

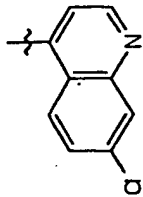

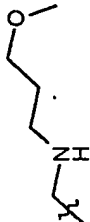

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
575					393	
576					392	393 (M+1)
577					391	392 (M+1)
578					411	412 (M+1)

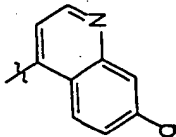

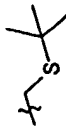
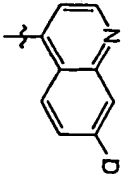


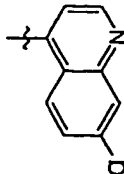
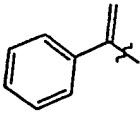

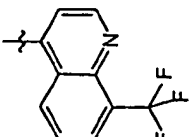


n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
579					341	342 (M+1)
580					339	340 (M+1)
581					355	356 (M+1)
582					409	410 (M+1)

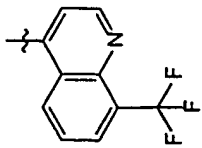

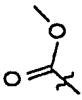

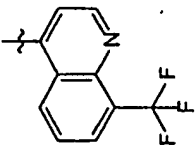

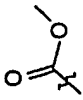

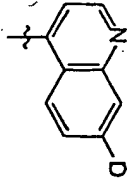

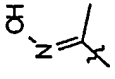

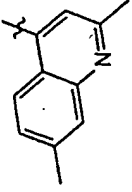

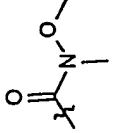

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
583					395	396 (M+1)
584					433	434 (M+1)
585					341	342 (M+1)
586					391	392 (M+1)

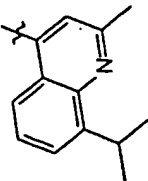

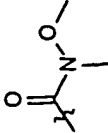

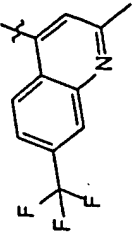

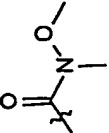

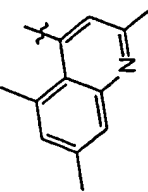

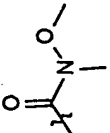

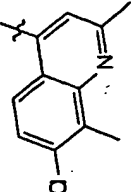

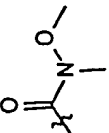

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
587					371	372 (M+1)
588					405	404 (M-1)
589					401	402 (M+1)
590					391	392 (M+1)

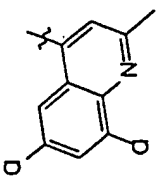

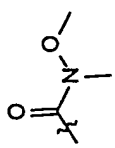

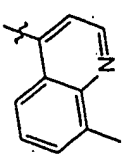

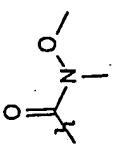

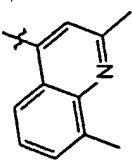

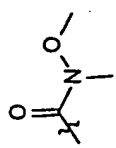
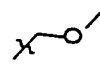
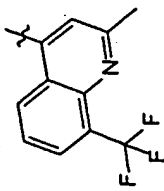

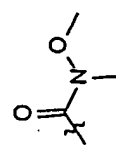
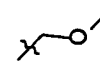


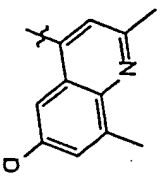

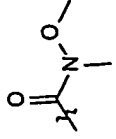

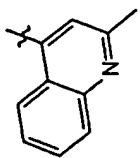

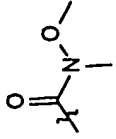

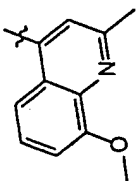

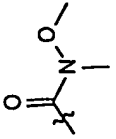
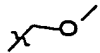
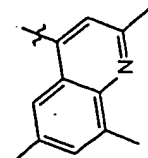

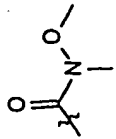
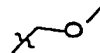
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
591					357	358 (M+1)
592					343	344 (M+1)
593					459	460 (M+1)
594					374	375 (M+1)

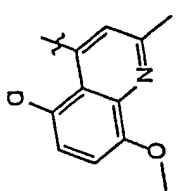

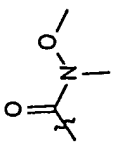

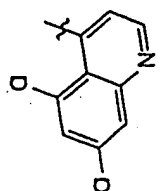

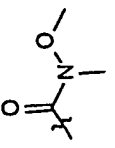

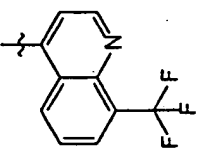

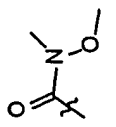

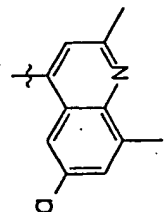

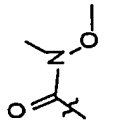
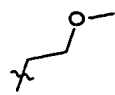
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
595		$\text{---H}$			389	390 (M+1)
596		$\text{---H}$			301	302 (M+1)
597		$\text{---H}$			375	
598				$\text{---H}$	349	350 (M+1)

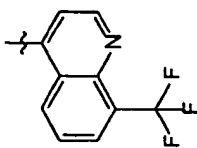

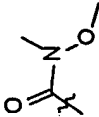

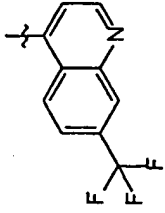

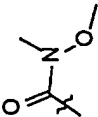

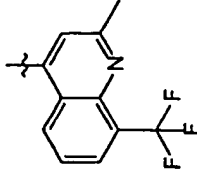

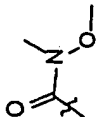

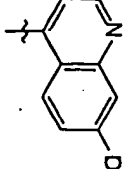

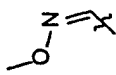
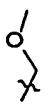
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
599					411	412 (M+1)
600					399	400 (M+1)
601					330	
602					354	355 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
603					382	383 (M+1)
604					408	409 (M+1)
605					368	369 (M+1)
606					388	389 (M+1)

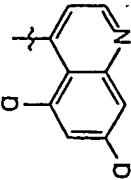

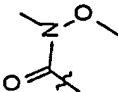

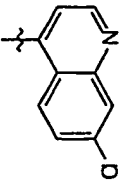

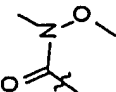

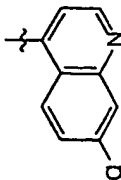



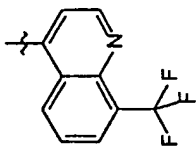

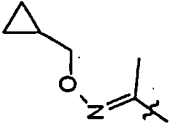

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
607					408	409 (M+1)
608					340	341 (M+1)
609					354	355 (M+1)
610					408	409 (M+1)

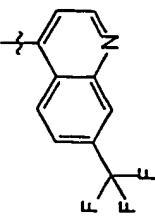

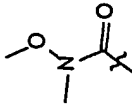
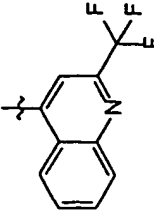

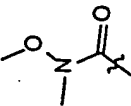
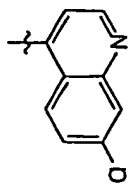

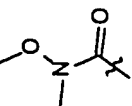
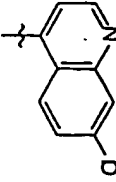
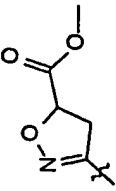

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
611					388	389 (M+1)
612					340	341 (M+1)
613					370	371 (M+1)
614					368	369 (M+1)

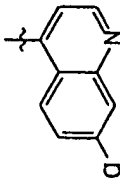

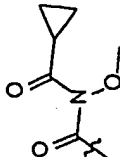

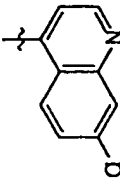

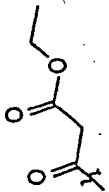

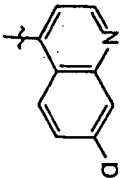

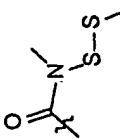

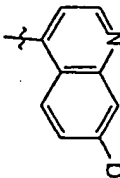

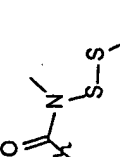

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
615					404	405 (M+1)
616					394	395 (M+1)
617					380	
618					402	403 (M+1)

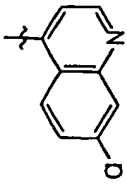
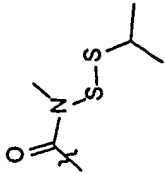

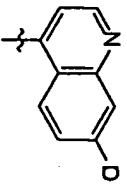
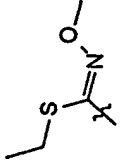

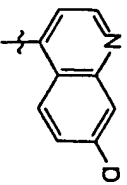
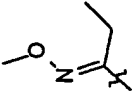

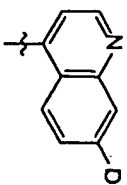
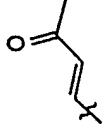

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
619					408	409 (M+1)
620					408	409 (M+1)
621					378	379 (M+1)
622					330	331 (M+1)

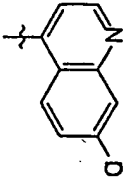
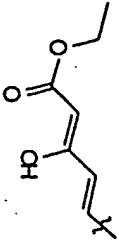

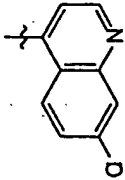
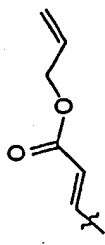

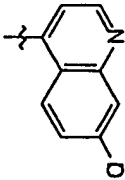
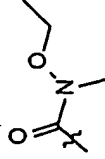

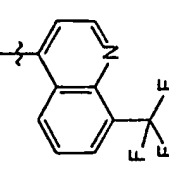

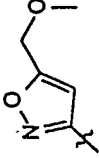


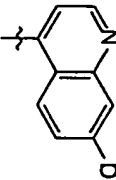

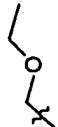

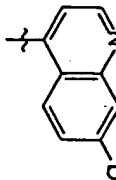

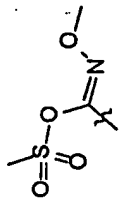

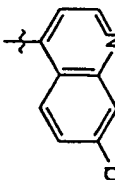

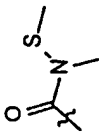

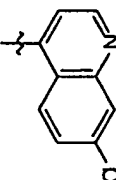

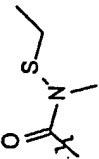

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
623					442	443 (M+1)
624					486	487 (M+1)
625					317	318 (M+1)
626					418	418 (M+2)

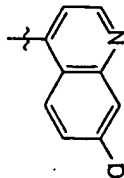


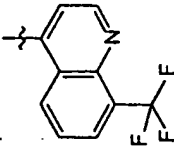


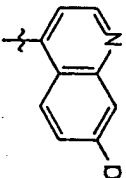
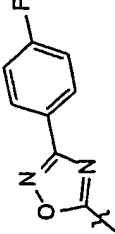

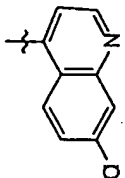
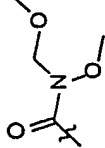

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
627				$\text{---H}$	394	395 (M+1)
628				$\text{---H}$	394	395 (M+1)
629				$\text{---H}$	360	361 (M+1)
630		$\text{---H}$			400	401 (M+1)

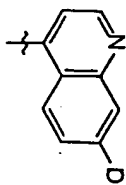

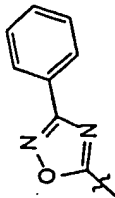

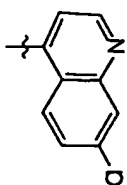

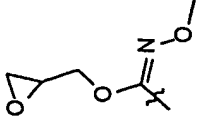

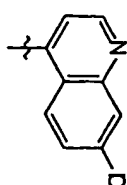

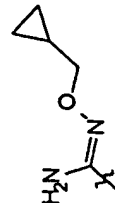

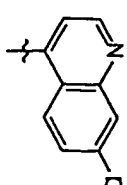

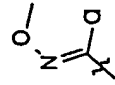

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
631					414	
632					387	388 (M+1)
633					408	409 (M+1)
634					422	423 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
635		$\text{---H}$			436	
636		$\text{---H}$			390	
637		$\text{---H}$			358	
638		$\text{---H}$			341	

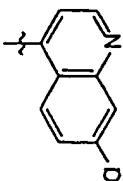

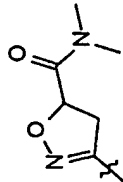

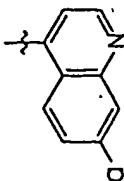

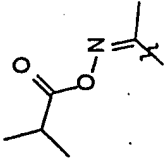

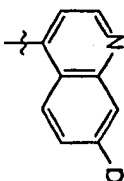

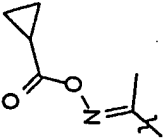

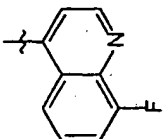

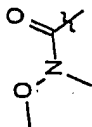

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
639		$\text{---H}$			413	
640		$\text{---H}$			383	
641		$\text{---H}$			374	
642				$\text{---H}$	418	419 (M+1)

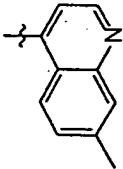

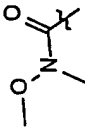
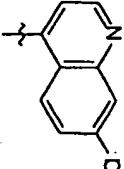
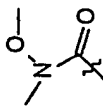
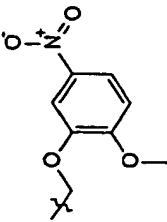
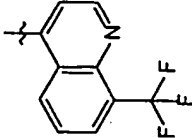

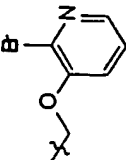
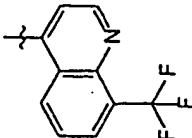
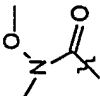
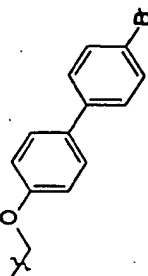
n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
643					331	332 (M+1)
644					424	425 (M+1)
645					376	377 (M+1)
646					390	391 (M+1)

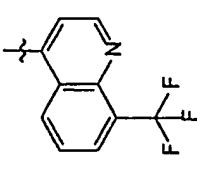
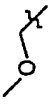
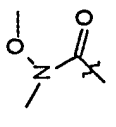
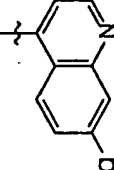
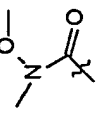
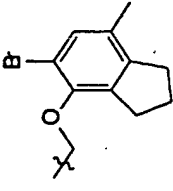
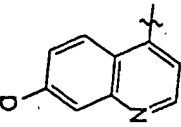
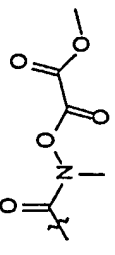
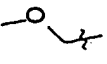
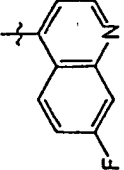
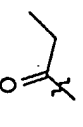

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
647		$\text{---H}$			312	313 (M+1)
648				$\text{---H}$	364	365 (M+1)
649		$\text{---H}$			435	436 (M+1)
650		$\text{---H}$			390	391 (M+1)

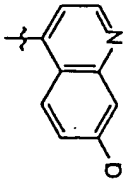

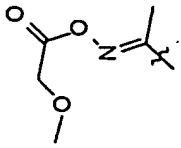

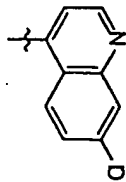

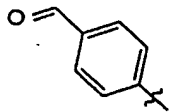

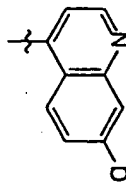

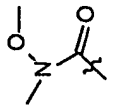
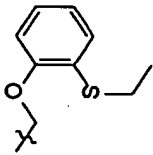
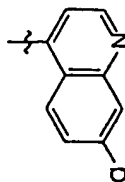

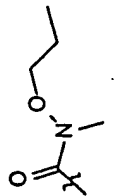

$n^\circ$	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
651					417	418 (M+1)
652					402	403 (M+1)
653					385	386 (M+1)
654					364	365 (M+1)

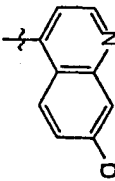

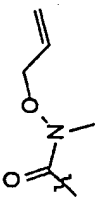

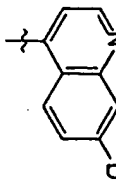

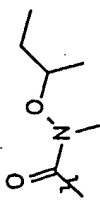

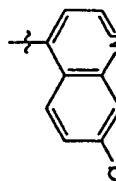

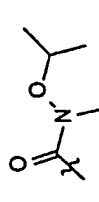

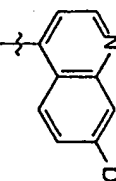

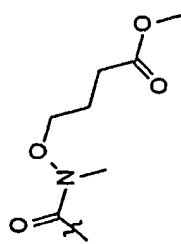



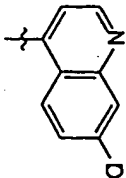

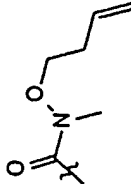

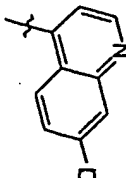

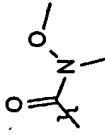
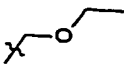
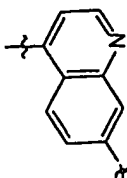

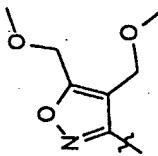

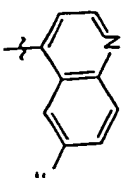

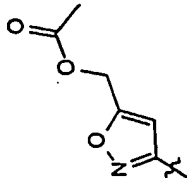

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
655					413	
656					400	
657					398	
658					344	345 (M+1)

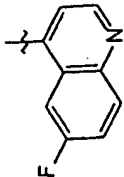

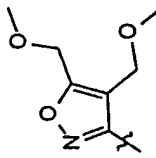

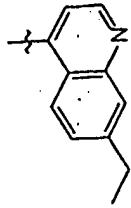

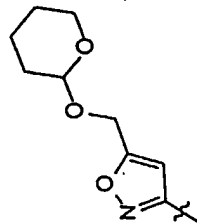

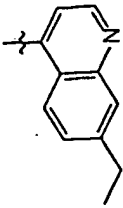

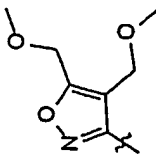

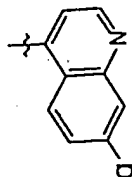

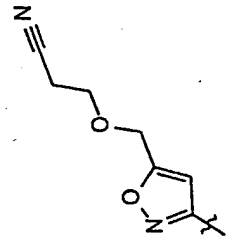

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
659				$\text{H}$	340	341 (M+1)
660		$\text{H}$			497	498 (M+1)
661		$\text{H}$			535	536 (M+1)
662		$\text{H}$			610	611 (M+1)

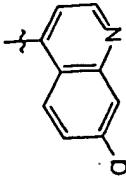

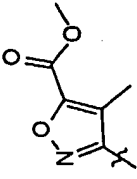

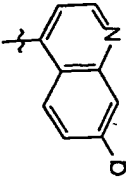

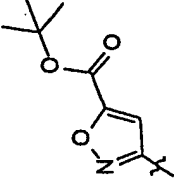

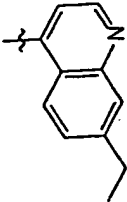

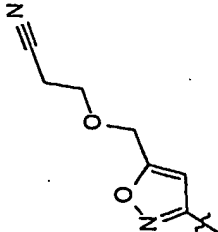

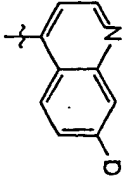

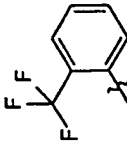

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
663				X <sub>2</sub>	428	429 (M+1)
664		H			554	555 (M+1)
665		H			432	433 (M+1)
666		H			313	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
667					402	
668					377	378 (M+1)
669					482	483 (M+1)
670					388	389 (M+1)

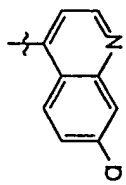
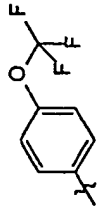

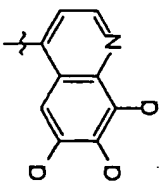


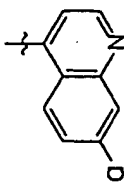
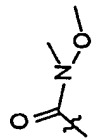
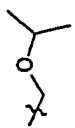
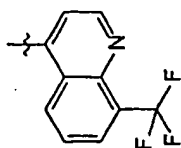



n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
671					386	387 (M+1)
672					402	403 (M+1)
673					388	389 (M+1)
674					446	447 (M+1)

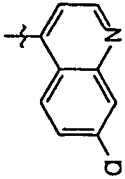

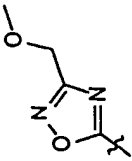

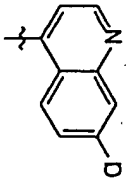

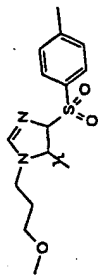

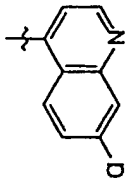



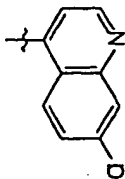



n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
675					400	401 (M+1)
676					374	375 (M+1)
677					472	473 (M+1)
678					396	397 (M+1)

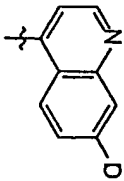
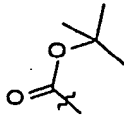

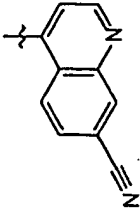
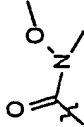

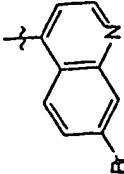
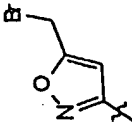

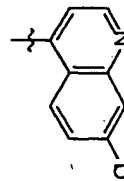
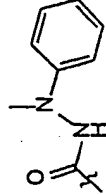

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
679					412	413 (M+1)
680					448	449 (M+1)
681					422	423 (M+1)
682					423	424 (M+1)

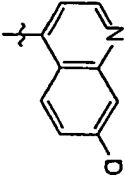

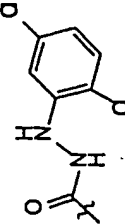

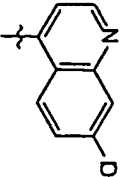

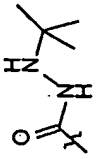

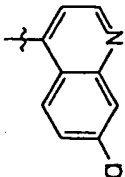

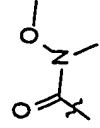
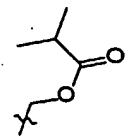
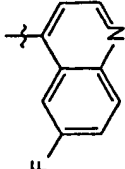

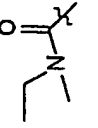

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
683					412	
684					440	441 (M+1)
685					417	418 (M+1)
686					417	418 (M+1)

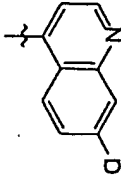

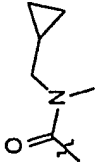

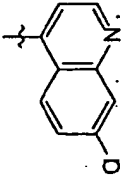

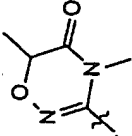

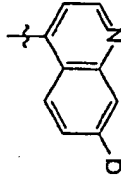



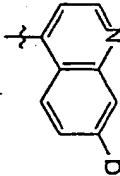





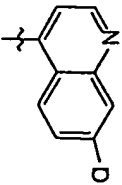

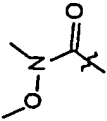

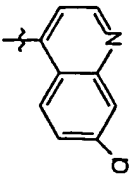

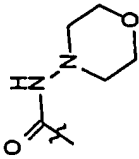

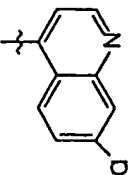

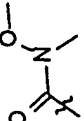

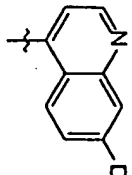

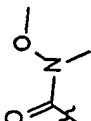
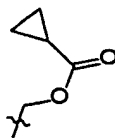
$n^{\circ}$	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
687		$\text{---H}$			433	434 (M+1)
688		$\text{---H}$			399	
689		$\text{---H}$			388	
690					447	448 (M+1)

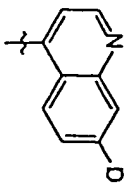

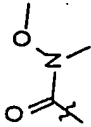
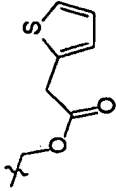
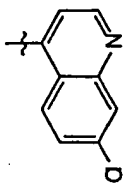



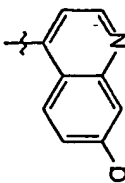

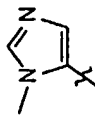

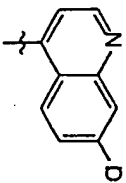

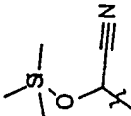

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
691					385	
692					567	568 (M+1)
693					356	357 (M+1)
694					358	359 (M+1)

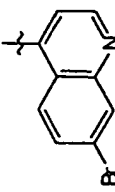
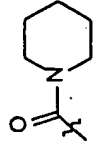

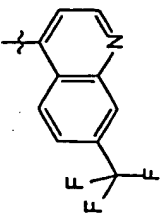
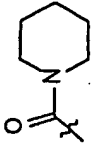

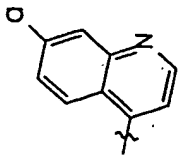

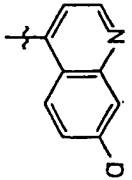
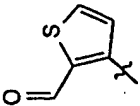

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
695		$\text{---H}$			373	374 (M+1)
696		$\text{---H}$			351	352 (M+1)
697		$\text{---H}$			476	477 (M+1)
698		$\text{---H}$			421	422 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
699					475	476 (M+1)
700					387	388 (M+1)
701					416	417 (M+1)
702					342	343 (M+1)

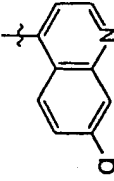

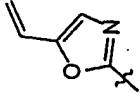

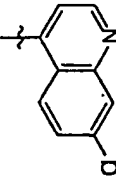

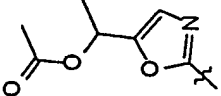

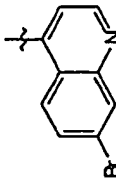

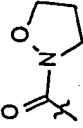

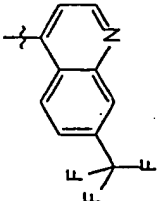

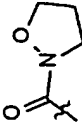

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
703					384	385 (M+1)
704					399	400 (M+1)
705					402	403 (M+1)
706					317	318 (M+1)

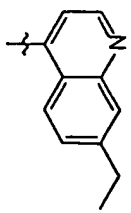

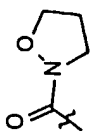

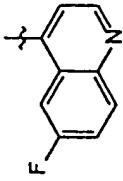

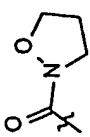

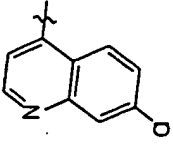

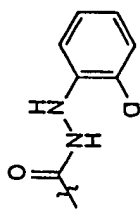

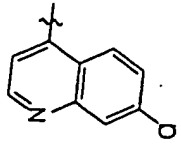

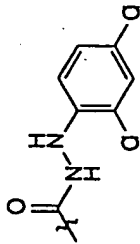

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
707					376	377 (M+1)
708					401	402 (M+1)
709					362	363 (M+1)
710					414	

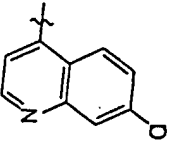

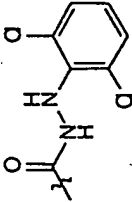

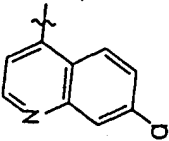

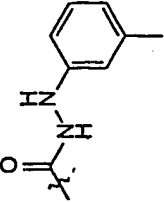

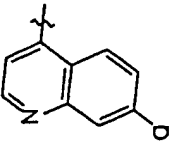

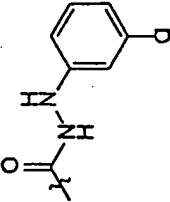

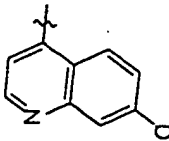

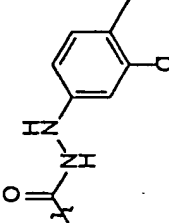

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
711					470	471 (M+1)
712					411	412 (M+1)
713					353	354 (M+1)
714					400	401 (M+1)

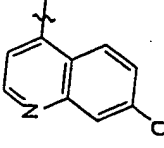

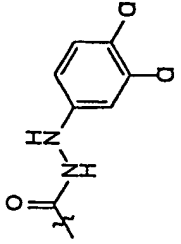

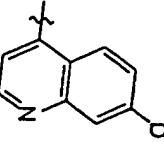

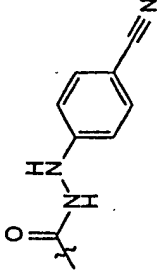

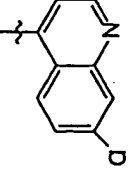

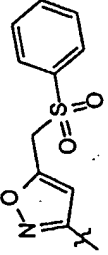

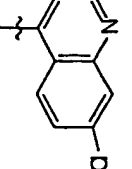

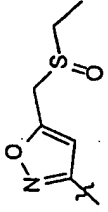

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
715		$\text{---H}$			428	430 (M+1)
716		$\text{---H}$			418	419 (M+1)
717		$\text{---H}$		$\text{NH}_2$ $\text{---X}$	269	
718		$\text{---H}$			383	384 (M+1)

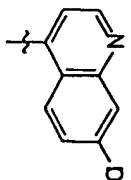

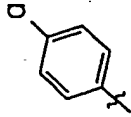

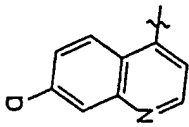

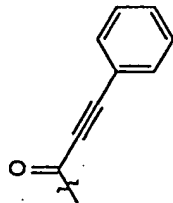
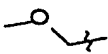
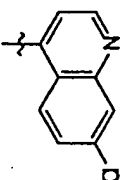



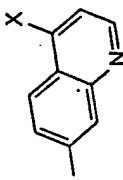

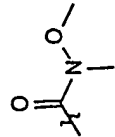



n°	A	B	C	D	Masses théorique	Masses observée
719					366	367 (M+1)
720					426	427 (M+1)
721					416	
722					406	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
723					366	
724					356	357 (M+1)
725					441	442 (M+1)
726					475	476 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
727					475	476 (M+1)
728					421	422 (M+1)
729					441	442 (M+1)
730					455	456 (M+1)

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
731					475	476 (M+1)
732					432	433 (M+1)
733					494	495 (M+1)
734					430	

n°	A	B	C	D	Masse théorique	Masse observée
735					383	384 (M+1)
736					401	402 (M+1)
737					374	375 (M+1)
738					451	

[0058] Les modes opératoires présentés ci-dessous illustrent des procédés de préparation de quelques uns de ces composés.

Il est bien entendu que les procédés qui suivent sont directement transposables à la synthèse de l'ensemble des composés de la présente invention.

5 De plus d'autres voies de synthèse, aisément accessibles à l'homme du métier, peuvent être mises en œuvre pour accéder aux composés de l'invention.

**Exemple 1 : Préparation du composé n° 11**

Préparation du 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1H-pyrazole-  
10 4-carboxylate de méthyle.

Etape 1 :

On dissout 50g de 4-méthoxy-3-oxobutanoate de méthyle dans 500 ml de toluène puis on ajoute 77,3 g de N,N-diméthylformamide diméthylacétal et on chauffe à 90° C pendant 5 heures tout en distillant au moyen d'un Dean-Stark le méthanol qui se  
15 forme. On évapore ensuite le milieu réactionnel sous vide et on utilise le 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle brut obtenu tel quel par la suite.

Etape 2 :

On dissout 40 g de 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle  
20 dans 100 ml d'acide acétique et on additionne doucement 9,6 ml d'hydrazine. On chauffe ensuite pendant 3 heures à 90°C. On laisse revenir à température ambiante, ajoute 1l d'eau et on neutralise l'acide acétique en versant doucement du bicarbonate de potassium jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On extrait ensuite avec de l'acétate d'éthyle, lave la phase organique avec de l'eau. On la sèche ensuite sur du  
25 sulfate de magnésium et l'évapore pour obtenir 28,7g de 5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle sous la forme d'un solide marron que l'on utilise tel quel par la suite.

Etape 3 :

On dissout 5,7 g de 5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle dans  
30 60ml de diméthylformamide et l'on ajoute 17 ml d'une solution 2M de 1-terbutyl-2,2,4,4,4-pentakis-(diméthylamino)-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-caténadi(phosphazène) dans le tétrahydrofurane. On agite pendant 10 minutes la solution puis on ajoute 7,74g de 4-chloro-8-trifluorométhylquinoléine et on chauffe pendant 4 heures à 70°C. On laisse ensuite revenir le mélange réactionnel à température ambiante, extrait avec de  
35 l'acétate d'éthyle, lave la phase organique avec une solution saturée de chlorure de lithium puis avec de l'eau. On sèche la phase organique sur du sulfate de magnésium, l'évapore et le produit brut obtenu est purifié par chromatographie flash avec

successivement 15 puis 30 puis 40% d'acétate d'éthyle dans l'heptane pour obtenir 8g d'un solide beige. Ce produit peut-être recristallisé dans du diisopropyléther pour obtenir du 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle sous la forme d'un solide blanc.

5 F = 138°C (on désigne par cette expression le point de fusion)

**Exemple 2 : Préparation du composé n° 6**

Préparation de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle

10 On dissout 15 g de 3-(diméthylamino)-2(2-méthoxyacétyl)-2-propénoate de méthyle dans 100 ml d'acide acétique et on ajoute 14,4g de 7-chloro-4-hydrazinoquinoléine et on chauffe à 90°C. Au bout d'une heure on laisse revenir à température ambiante et on ajoute 100 ml supplémentaire d'acide acétique. On chauffe encore pendant 3 heures à 90°C puis on laisse revenir à température ambiante, verse sur 1l d'eau puis  
15 filtre le précipité marron qui se forme. On ajoute de l'heptane sur le précipité, évapore les solvants et l'on obtient 15,7 g d'un solide beige.

F = 123°C.

**Exemple 3 : Préparation du composé n° 61**

20 Préparation de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-N,N-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide

À une suspension de 6,6ml de N,N-diéthylamine dans 70 ml de 1,2-dichloroéthane, on ajoute doucement 425 ml d'une solution 2M de triméthylaluminium dans l'hexane à 0°C puis on agite à température ambiante pendant 20 minutes. On ajoute ensuite 7g  
25 de 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate de méthyle et on chauffe le mélange réactionnel à 75°C pendant 20 heures. On refroidit le mélange à 0°C et hydrolyse doucement avec une solution d'acide chlorhydrique 1 molaire jusqu'à la fin du dégagement gazeux et l'on extrait au dichlorométhane. Après séchage et évaporation de la phase organique on obtient 6,84g d'une huile  
30 brune qui est purifiée par chromatographie flash avec un éluant 70/30 acétate d'éthyle/heptane puis 100% acétate d'éthyle pour obtenir 3,1g d'un solide brun.

F = 114°C.

**Exemples d'activités biologiques des composés de l'invention**

35

**Exemple A : Test *in vivo* sur *Septoria nodorum* (septoriose du blé) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau,
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active,
- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

- 10 Des plants de blé (variété Scipion) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins, sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

- 15 Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (500 000 spores par cm<sup>3</sup>) de *Septoria nodorum*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de sept jours.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 72 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 14 jours à 90 % d'humidité relative.

- 20 La notation est effectuée 15 à 20 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe, à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 135, 136, 287, et 387.

25

**Exemple B : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 30 - eau
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active
  - argile : support inerte qsp 100%.

- 35 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de



hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores  
5 d'*Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au  
10 moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 6, 11, 61, 67, 136, 163, 170, 215, 217 et 430.

**Exemple C : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *hordei* (oïdium de l'orge) :**

15 Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau
- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active

20 - argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de  
25 hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores  
30 d'*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au  
35 moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 41, 61, 67, 91, 119, 163, 170, 215, 217, 306, 310 et 430.

**Exemple D : Test *in vivo* sur *Puccinia recondita* (rouille brune du blé) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- 5 - agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active  
- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

- 10 Des plants de blé (variété Scipion) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

- 15 Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (100 000 spores par cm<sup>3</sup>) de *Puccinia recondita*. Les spores sont récoltées sur des plants malades.

Les plants de blé contaminés sont mis en incubation pendant 24 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 7 à 14 jours à 60 % d'humidité relative.

- 20 La notation est effectuée 8 à 15 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 88, 119, 136 et 155.

25

**Exemple E : Test *in vivo* sur *Pyrenophora teres* (helminthosporiose de l'orge) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

30 - eau

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active  
- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

35

Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de

hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par pulvérisation d'une suspension aqueuse de spores (10 000 spores par cm<sup>3</sup>) de *Pyrenophora teres*. Les spores sont récoltées sur une culture âgée de 10 jours.

Les plants d'orge contaminés sont mis en incubation pendant 24 heures à 18°C environ, en atmosphère humide, puis pendant 7 à 14 jours à 80 % d'humidité relative. La notation est effectuée 8 à 15 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 11, 41, 61, 119, 136, 155, 163, 170 et 430.

Exemple F : Test curatif *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont contaminés au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par saupoudrage avec des spores d'*Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- agent tensioactif Tween 80 (oléate de dérivé polyoxyéthyléné du sorbitan) dilué à 10% dans l'eau : 5 ml/mg de matière active

- argile : support inerte qsp 100%.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Les plants de blé (variété Audace) contaminés, sont traités 48, 72 et 96 heures après contamination par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 500 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec le composé décrit dans l'exemple 67.

**Exemple G : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- 5 - eau
- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-méthyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.
- 10 Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus. Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.
- 15 Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades. La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.
- 20 Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101, 738.

**Exemple H : Test *in vivo* sur *Erysiphe graminis* s f. sp. *hordei* (oïdium de l'orge) :**

- 25 Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :
  - eau
  - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-méthyl pyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.
- 30 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active. Des plants d'orge (variété Express) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont traités au stade 1 feuille (10 cm de
- 35 hauteur) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus. Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active. Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de

*Erysiphe graminis* f. sp. *hordei*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

- 5 Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 43, 53, 78, 93, 94, 101, 738.

**Exemple I : Test curatif *in vivo* sur *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici* (oïdium du blé) :**

10

Des plants de blé (variété Audace) en godets, semés sur un substrat tourbe terre-pouzzolane 50/50 et cultivés à 12°C, sont contaminés au stade 1 feuille (10 cm de hauteur) par saupoudrage avec des spores de *Erysiphe graminis* f. sp. *tritici*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- 15 Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-méthylpyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.

- 20 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Les plants de blé (variété Audace) contaminés, sont traités 48 heures après contamination par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

25

La notation est effectuée 7 à 14 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec le composé décrit dans les exemples 31, 34, 67.

30

**Exemple J : Test *in vivo* sur *Uncinula necator* (oïdium de la vigne) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

35

- eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-méthylpyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.

Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la

concentration désirée en matière active.

Des plants de vigne (variété Chardonnay) en godets sont traités au stade 5-6 feuilles (6 semaines après bouturage) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

- 5 Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores de *Uncinula necator*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- 10 La notation est effectuée 30 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples les exemples 31, 34, 43, 67.

- 15 **Exemple K : Test *in vivo* sur *Sphaerotheca fuliginea* (oïdium des cucurbitacées) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau  
20 - mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-méthylpyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active. Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

- 25 Des concombres (variété Marketer) en godets sont traités au stade 2 feuilles étalées par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

Après 24 heures, les plants sont contaminés par saupoudrage avec des spores *Sphaerotheca fuliginea*, le saupoudrage étant effectué à l'aide de plants malades.

- 30 La notation est effectuée 3 semaines après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34, 41, 67.

- 35 **Exemple L : Test *in vivo* sur *Venturia inaequalis* (tavelure du pommier) :**

Une suspension aqueuse, de concentration 2 g/l, de la matière active testée est

obtenue par broyage fin de celle-ci dans le mélange suivant :

- eau

- mélange spécifique à base de Soprophor BS4, de cyclohexanone, de N-méthylpyrrolidone et de N-octyl pyrrolidone à raison de 100 µl pour 10 mg de matière active.

- 5 Cette suspension aqueuse est ensuite diluée par de l'eau de manière à obtenir la concentration désirée en matière active.

Des pommiers (variété Golden) en godets sont traités au stade 5 -6 feuilles (4 à 6 semaines après le semis) par pulvérisation de la suspension aqueuse décrite ci-dessus.

- 10 Des plants, utilisés comme témoins sont traités par une solution aqueuse ne contenant pas la matière active.

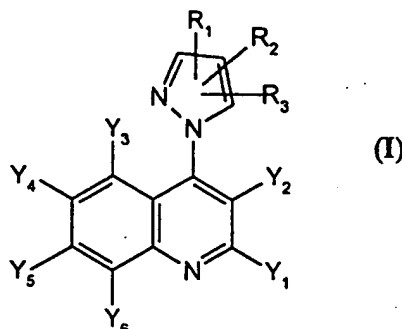
Après 24 heures, les plants sont contaminés par une solution aqueuse de *Venturia inaequalis* (suspension à 150 000 spores/ml).

La notation est effectuée 15 à 20 jours après la contamination, en comparaison avec les plants témoins.

- 15 Dans ces conditions, on observe à la dose de 250 g/ha, une protection bonne (au moins 50%) ou totale avec les composés décrits dans les exemples 31, 34 et 67.

REVENDICATIONS

5 1. Composés de formule générale (I) :



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxyulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynioxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkoxyalkylcarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynioxycarbonyle, cycloalkyl-carbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxy-carbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxycarbonyle, thioalkylthiocarbonyle, alkoxythiocarbonyle, thioalkyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, C(=O)NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, C(=S)NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, un radical C(=NR<sub>4</sub>)R<sub>5</sub>, un atome d'halogène, le radical sulfonyle, le radical sulfinyle, le radical sulfanyle, le radical phosphoryle et le radical phosphone,

ou bien

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> ;



- 5
10
15
20
25
30
35

$R_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyl-oxycarbonyle, cycloalkylalkyloxycarbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxy-carbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical  $NR_4R_5$ ,  $C(=O)NR_4R_5$ ,  $C(=S)NR_4R_5$  et un radical  $C(=NR_4)R_5$ ,

$R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxysulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkénylcarbonyle, alkynylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkényloxycarbonyle, alkynyloxycarbonyle, cycloalkyl-oxycarbonyle, hétérocyclyl-oxycarbonyle, hétérocyclylalkoxy-carbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical  $OR_6$ , amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

ou bien

$R_4$  et  $R_5$  peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, amino et  $NR_7R_8$  ;

$R_6$  représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle,

hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclalkyle et alkoxy-carbonylalkyle,

- 5                   •     R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkylthio, alkylsulfinyle, alkylsulfonyle, alkoxy-sulfonyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxy-carbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclalkyle, alkylcarbonyl, alkénylcarbonyl, alkynylcarbonyl, alkoxy-carbonyl, alkényloxy-carbonyl, alkynyloxy-carbonyl, cycloalkyloxy-carbonyl, cycloalkylalkyloxy-carbonyl, hétérocyclalkyloxy-carbonyl, hétérocyclalkoxy-carbonyl, un radical aryle, hétéroaryle, arylcarbonyl, hétéroarylcarbonyl, arylalkyle, hétéroarylalkyle,

10                   le radical mercapto, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, le radical thiocyanato, le radical azido, un radical OR<sub>6</sub>, amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle, hydrazino,

15                   ou bien,

20                   R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent former ensemble un cycle de 4 à 7 atomes, contenant 2 à 3 atomes d'oxygène et/ou d'azote, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy et amino ;
- 25                   •     les radicaux Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>, Y<sub>5</sub> et Y<sub>6</sub> sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène; le radical hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano ou pentafluorosulfonyle, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle, alkoxy-sulfonyle,

30                   un groupe cycloalkyle, halocycloalkyle, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio, alkynylthio,

35                   un radical aryle ou hétéroaryle éventuellement substitué, un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, amino-alkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle,

le radical carboxy, le radical carbamoyle, un radical N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle et un radical alkylcarbonyle,

ou bien

5 deux radicaux adjacents choisis parmi  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les portent, un cycle aromatique à 6 chaînons, ou deux radicaux adjacents choisis parmi  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  pouvant également former ensemble un radical divalent méthylène-di-oxy ;

10

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto,  $NR_4R_5$ , cyano, nitro, alkyle, alkoxyalkyle, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkylcarbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyl-alkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyl-carbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, oxo, cyano, nitro, cyanato, thiocyanato, formyle, propylène-diyle, amino, alkylamino, dialkylamino, pentafluorosulfonyl, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkényle, alkynyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkénylcarbonyle, alkénylcarbonyloxy, alkynylcarbonyle, alkynylcarbonyloxy, arylcarbonyl, arylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonyle, hétéroarylcarbonyloxy, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle et hétérocyclylcarbonyle,

35

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques des composés de formule (I) tels qu'ils viennent d'être définis,

5 à l'exception des composés suivants :

- le trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- le trans-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-methylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- 10 • le 3-méthyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-trifluorométhyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-phenyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-(2-thienyl)-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- les 1-(méthyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- 15 • les 1-(trifluorométhyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-méthyl-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide ;
- 20 • le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile ;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-méthyl-1*H*-pyrazole ;
- l'acide 5-méthyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique ;
- l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.

25 2. Composés selon la revendication 1 présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkyle, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkyl-
- 30 thioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkénylcarbonyloxyalkyle, alkynylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,

35

un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle, arylcarbonyl-

oxyalkyle, hétéroarylcarbonyloxyalkyle,  
le radical hydroxy, le radical carboxy, le radical nitro, le radical cyano, un  
radical  $\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$ , et un radical  $\text{C}(=\text{NR}_4)\text{R}_5$ ,

- 5      ○  $\text{R}_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkoxycarbonyle, le radical hydroxy, le radical mercapto, le radical carboxy, et un radical  $\text{NR}_4\text{R}_5$ ,
- 10      ○  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkylthio, alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, cyanoalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle,
- 15      alkoxycarbonyle,  
un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle,  
le radical mercapto, le radical cyano, un radical  $\text{OR}_6$ , amino, alkylamino, dialkylamino, aminoalkyle, alkylaminoalkyle et dialkylaminoalkyle,
- 20      ○  $\text{R}_6$  représente l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, hétérocyclylalkyle, et alkoxycarbonylalkyle,
- 25      ○ les radicaux  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_3$ ,  $\text{Y}_4$ ,  $\text{Y}_5$  et  $\text{Y}_6$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical hydroxy, mercapto, nitro, cyano ou pentafluorosulfonyl, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, un radical alkényle, alkynyle, alkényloxy, alkynyloxy, alkénylthio,
- 30      alkynylthio,  
un radical amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle,  
le radical carboxy, alkoxycarbonyle et un radical alkylcarbonyle,
- 35      ou bien  
deux radicaux adjacents choisis parmi  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_3$ ,  $\text{Y}_4$ ,  $\text{Y}_5$  et  $\text{Y}_6$  pouvant également former, ensemble et avec les deux atomes de carbone qui les

portent, un cycle aromatique à 6 chaînons,

- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy, mercapto, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, cyano, nitro, aryle, hétéroaryle, halogène, alkoxy, alkylthio, aryloxy, arylthio, hétéroaryloxy, hétéroarylthio, halogénoalkoxy, perhalogénoalkoxy, cyanoalkyl-carbonyloxy, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylcarbonyle, cycloalkylcarbonyloxy, hétérocyclylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyloxy, aryloxyalkylcarbonyloxy, alkylcarbonylalkylcarbonyloxy, alkoxycarbonylalkylcarbonyloxy, arylcarbonylcarbonyloxy, hétéroarylcarbonylcarbonyloxy, alkoxyalkoxyalkylcarbonyloxy et alkylthioalkylcarbonyloxy,
  - l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, cyano, nitro, formyle, propylène-diyle, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, aryle, hétéroaryle, halogène, alkyle, haloalkyle, perhaloalkyle, alkoxy, alkylthio, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle, alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle, aryloxy, cycloalkyle et hétérocyclyle,
  - leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères, ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.
3. Composés selon l'une des revendications précédentes, présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :
- R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle, alkoxyalkyle, alkylthioalkylke, hydroxyalkyle, aminoalkoxyalkyle, N-alkylaminoalkoxyalkyle, N,N-dialkylaminoalkoxyalkyle, aminoalkylthioalkyle, N-alkylaminoalkyl-thioalkyle, N,N-dialkylaminoalkylthioalkyle, alkényle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy,

alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle,  
un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle,  
hétéroaryloxyalkyle, arylcarbonyle, hétéroarylcarbonyle,  
le radical carboxy, un radical  $\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $\text{C}(=\text{O})\text{NR}_4\text{R}_5$ , et un radical  
5  $\text{C}(=\text{NR}_4)\text{R}_5$ ,

○  $\text{R}_3$  est choisi parmi l'hydrogène, un radical alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle,  
alkylthio, cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle,  
alkoxycarbonyle,  
10 le radical carboxy, et un radical  $\text{NR}_4\text{R}_5$ ,

○  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical  
alkyle, alkoxy, alkoxyalkyle, alkoxyalkyle, alkoxycarbonylalkyle,  
cycloalkyle, hétérocyclyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclylalkyle,  
15 un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle,  
et un radical  $\text{OR}_6$ ,

○  $\text{R}_6$  représente l'hydrogène, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle,  
hétéroarylalkyle, cycloalkyle, cycloalkylalkyle, hétérocyclyle, et  
20 hétérocyclyalkyle,

○ les radicaux  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$ ,  $\text{Y}_3$ ,  $\text{Y}_4$ ,  $\text{Y}_5$  et  $\text{Y}_6$  sont choisis indépendamment les uns  
des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, le radical  
hydroxy, un radical alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkoxyalkyle et  
25 haloalkoxyalkyle,

○ l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne  
hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle,  
alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs  
groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy,  
30 halogène, alkoxy et halogénoalkoxy,

○ l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent  
éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux,  
identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle,  
perhaloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy, alkoxyalkyle,  
35 alkylcarbonyle, alkoxycarbonyle et aryloxy,

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et  
5 métalloïdiques de ces composés.

4. Composés selon l'une des revendications précédentes, présentant l'une et/ou l'autre des caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

- $R_1$  et  $R_2$  sont différents et sont choisis parmi un radical alkyle,  
10 alkoxyalkyle, hydroxyalkyle, cycloalkylcarbonyle, hétérocyclylcarbonyl, alkylcarbonyle, alkylcarbonyloxy, alkylcarbonyloxyalkyle, alkoxycarbonyle, cycloalkylalkoxycarbonyle, un radical aryle, hétéroaryle, arylalkyle, hétéroarylalkyle, aryloxyalkyle, hétéroaryloxyalkyle,  
15 le radical carboxy et un radical  $C(=O)NR_4R_5$ ,
- $R_3$  représente l'hydrogène,
- $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène, un radical  
20 alkyle, alkoxy et alkoxycarbonylalkyle,
- les radicaux  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5$  et  $Y_6$  sont choisis indépendamment les uns des autres parmi l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle et alkoxy,  
25
- l'ensemble des radicaux définis ci-dessus et possédant une chaîne hydrocarbonée (alkyle, alkoxy, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alkényle, alkynyle, etc.) peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi hydroxy,  
30 halogène, alkoxy et haloalkoxy,
- l'ensemble des radicaux aryle et hétéroaryle définis ci-dessus peuvent éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes ou radicaux, identiques ou différents, choisis parmi oxo, halogène, alkyle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, perhaloalkoxy et alkoxycarbonyle,  
35

leurs éventuels isomères géométriques et/ou optiques, leurs éventuelles



formes tautomères,

ainsi que les sels, les N-oxydes et les complexes métalliques et métalloïdiques de ces composés.

- 5 5. Composés selon l'une des revendications précédentes, choisis parmi le ou la :
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
  - 3-(méthoxyméthyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-  
10 carboxylate de méthyle ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(3-nitrophényl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N,N*-diéthyl-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 15 ○ 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(2-méthoxyéthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
  - 5-(2-méthoxyéthyl)-1-(7-méthoxy-4-quinolyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate  
20 de méthyle ;
  - 1-[2,8-bis(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-*N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-3-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
  - 25 ○ 1-(6-fluoro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de 2-éthoxyéthyle ;
  - *N*-méthoxy-3-(méthoxyméthyl)-*N*-méthyl-1-[8(trifluorométhyl)-4-  
30 quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - [1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl](1,3-thiazolidin-3-yl)méthanone ;
  - 2-[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]-2-propanol ;
  - 35 ○ 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-*N*-propyl-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 5-({4-méthoxycarbonyl}-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazol-5-

- yl} méthoxy)isophtalate de diméthyle ;
- 1-(7-chloro-4-quinolyl)-*N*-isopropyl-*N*-méthoxy-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 5 • 4-[[1-(7-chloro-4-quinolyl)-5-(méthoxyméthyl)-1*H*-pyrazole-4-yl]carbonyl}(méthoxy)amino]butanoate de méthyle ;
  - 5-[(heptanoyloxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinolyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate de méthyle ;
  - la 7-chloro-4-{5-méthoxyméthyl}-4-[5-trifluorométhyl]-1,2,4-oxadiazol-3-yl]-1*H*-pyrazol-1-yl}quinoléine ;
  - 10 • methyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[[1 ;1-diméthylethyl)sulfanyl]methyl}-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazole-4-carbaldehyde ;
  - 15 • [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(1-phényléthényl)-1*H*-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
  - 1-{3-[(méthoxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazol-4-yl}éthanone ;
  - methyl 3-[(méthoxy)méthyl]-5-(méthylsulfanyl)-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
  - 20 • methyl 5-chloro-3-[(méthoxy)méthyl]-1-[8-(trifluorométhyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxylate ;
  - (1*E*)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazol-4-yl}éthanone oxime ;
  - 1-(2 ;7-diméthyl-4-quinoliny)-*N*-methyl-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 25 • *N*-methyl-1-[2-méthyl-8-(1-méthylethyl)-4-quinoliny]-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - *N*-methyl-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1-[2-méthyl-7-(trifluorométhyl)-4-quinoliny]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 30 • *N*-methyl-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1-(2 ;5 ;7-triméthyl-4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-2 ;8-diméthyl-4-quinoliny)-*N*-methyl-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 35 • 1-(6 ;8-dichloro-2-méthyl-4-quinoliny)-*N*-methyl-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;
  - *N*-methyl-*N*-(méthoxy)-5-[(méthoxy)méthyl]-1-(8-méthyl-4-quinoliny)-1*H*-pyrazole-4-carboxamide ;

- 1-(2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-  
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-[2-methyl-8-  
(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5 ◦ 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-  
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2-methyl-4-  
quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-1-[2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinoliny]-N-(methyloxy)-5-  
10 [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1-(2 ;6 ;8-trimethyl-4-  
quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-[5-chloro-2-methyl-8-(methyloxy)-4-quinoliny]-N-methyl-N-  
(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 15 ◦ 1-(5 ;7-dichloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-  
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-(hydroxymethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-  
quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(6-chloro-2 ;8-dimethyl-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-  
20 (methyloxy)ethyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-  
quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-5-[2-(methyloxy)ethyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-  
quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 25 ◦ N ;5-dimethyl-N-(methyloxy)-1-[2-methyl-8-(trifluoromethyl)-4-  
quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-  
carbaldehyde O-methyloxime ;
- 5-(bromomethyl)-1-(5 ;7-dichloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-  
30 1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-3-(dibromomethyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-  
1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-  
yl}ethanol ;
- 35 ◦ (1E)-1-{3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-  
pyrazol-4-yl}ethanone O-(cyclopropylmethyl)oxime ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[7-(trifluoromethyl)-4-

- quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[2-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-  
5 [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4;5-dihydro-5-isoxazolecarboxylate ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylcarbonyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 10 • ethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-oxopropanoate ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyldisulfanyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyldisulfanyl)-N-methyl-5-  
15 [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)disulfanyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - ethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbimidothioate ;
  - 20 • (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone O-methyloxime ;
  - (3E)-4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-buten-2-one ;
  - ethyl (2Z;4E)-5-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-hydroxy-2;4-pentadienoate ;
  - 25 • 2-propenyl (2E)-3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-propenoate ;
  - 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(ethyloxy)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
  - 30 • 4-{3-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl}-8-(trifluoromethyl)quinoline ;
  - 7-chloro-4-{4-[(ethyloxy)methyl]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}quinoline ;
  - (Z)-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(methyloxy)imino]methyl methanesulfonate ;
  - 35 • 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;

- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(ethylsulfanyl)-N-methyl-5-  
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- {1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-  
yl}acetonitrile ;
- 5 • 3-(hydroxymethyl)-N ;N-dimethyl-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-  
pyrazole-4-carboxamide ;
- {1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-[3-(4-fluorophenyl)-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl]-  
1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-N ;5-bis[(methyloxy)methyl]-1H-  
10 pyrazole-4-carboxamide ;
- [1-(7-chloro-4-quinoliny)-4-(3-phenyl-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl)-1H-pyrazol-  
5-yl]methyl methyl ether ;
- 2-oxiranylmethyl 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-  
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidoate ;
- 15 • 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-[(cyclopropylmethyl)oxy]-5-  
[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboximidamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-  
pyrazole-4-carboximidoyl chloride ;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-  
20 N ;N-dimethyl-4 ;5-dihydro-5-isoxazolecarboxamide ;
- (1Z)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-  
yl}ethanone O-(2-methylpropanoyl)oxime ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-  
yl}ethanone O-(cyclopropylcarbonyl)oxime ;
- 25 • 1-(8-fluoro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-  
1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-(7-methyl-4-  
quinoliny)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-({[2-(methyloxy)-5-  
30 nitrophenyl]oxy}methyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{{[2-bromo-3-pyridinyloxy]methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-1-[8-  
(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 5-{{[4'-bromo[1 ;1'-biphenyl]-4-yl]oxy}methyl}-N-methyl-N-(methyloxy)-  
1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 35 • 5-chloro-N-methyl-N-(methyloxy)-3-[(methyloxy)methyl]-1-[8-  
(trifluoromethyl)-4-quinoliny]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl {[1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-

- yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}(oxo)acetate ;
- 1-{1-(7-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1-propanone ;
- (1E)-1-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}ethanone O-[2-(methyloxy)acetyl]oxime ;
- 4-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}benzaldehyde ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-({[2-(ethylsulfanyl)phenyl]oxy}methyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(propyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-(2-propenyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N-[(1-methylpropyl)oxy]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-[(1-methylethyl)oxy]-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 4-{{{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}carbonyl)(methyl)amino]oxy}butanoate ;
- N-(3-butenyloxy)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(ethyloxy)methyl]-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-bromoquinoline ;
- (3-{1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl acetate ;
- 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-6-fluoroquinoline ;
- 7-ethyl-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{5-[(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- 4-{4-{4 ;5-bis[(methyloxy)methyl]-3-isoxazolyl}-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-1-yl}-7-ethylquinoline ;
- 3-{{{3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl}oxy}propanenitrile ;
- methyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4-methyl-5-isoxazolecarboxylate ;

- 1 ;1-dimethylethyl 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolecarboxylate ;
- 3-{[(3-{1-(7-ethyl-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl]oxy}propanenitrile ;
- 5 ◦ {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-[2-(trifluoromethyl)phenyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl methyl ether ;
- 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{4-[(trifluoromethyl)oxy]phenyl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- methyl 5-[(methyloxy)methyl]-1-(6 ;7 ;8-trichloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 10 ◦ 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[[1-(methylethyl)oxy]methyl]-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 3-[(methyloxy)methyl]-5-(2-thienyl)-1-[8-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 15 ◦ 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{3-[(methyloxy)methyl]-1 ;2 ;4-oxadiazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(4 ;5-dihydro-1 ;3-thiazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 20 ◦ 1 ;1-dimethylethyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-cyano-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 25 ◦ [4-[5-(bromomethyl)-3-isoxazolyl]-1-(7-bromo-4-quinolinyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-N'-phenyl-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(2 ;5-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- 30 ◦ 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N'-(1 ;1-dimethylethyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-methylpropanoate ;
- 35 ◦ N-ethyl-1-(6-fluoro-4-quinolinyl)-N-methyl-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-(cyclopropylmethyl)-N-methyl-5-

- [(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-4 ;6-dimethyl-4H-1 ;2 ;4-oxadiazin-5(6H)-one ;
- N-(4-chloro-2-butynyl)-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- methyl 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxylate ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-(ethylsulfanyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-N-(4-morpholinyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- 1-(7-chloro-4-quinolinyl)-N-methyl-N-(methyloxy)-5-(methylsulfanyl)-1H-pyrazole-4-carboxamide ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl cyclopropanecarboxylate ;
- (1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-{[methyl(methyloxy)amino]carbonyl}-1H-pyrazol-5-yl)methyl 2-thienylacetate ;
- 7-chloro-4-(5-[(methyloxy)methyl]-4-{1-[3-(methyloxy)propyl]-1H-imidazol-5-yl}-1H-pyrazol-1-yl)quinoline ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(1-methyl-1H-imidazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- {1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}[(trimethylsilyl)oxy]acetonitrile ;
- [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(1-piperidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- methyl {4-(1-piperidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-pyrazol-5-yl}methyl ether ;
- 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1H-pyrazole-4-carbonitrile ;
- 3-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-2-thiophenecarbaldehyde ;
- [1-(7-chloro-4-quinolinyl)-4-(5-ethenyl-1 ;3-oxazol-2-yl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- 1-(2-{1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-1 ;3-oxazol-5-yl)ethyl acetate ;
- [1-(7-bromo-4-quinolinyl)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl]methyl methyl ether ;
- {4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1-[7-(trifluoromethyl)-4-quinolinyl]-1H-

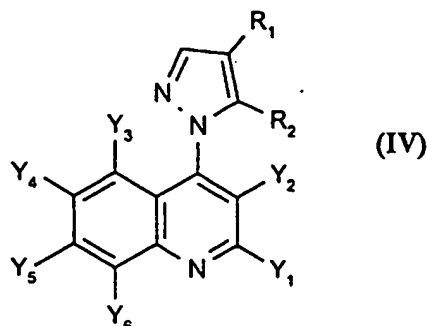


- pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
- [1-(7-ethyl-4-quinoliny)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - [1-(6-fluoro-4-quinoliny)-4-(2-isoxazolidinylcarbonyl)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - N'-(2-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-(2;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-(2;6-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-N'-(3-methylphenyl)-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - N'-(3-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - N'-(3-chloro-4-methylphenyl)-1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-(3;4-dichlorophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - 1-(7-chloro-4-quinoliny)-N'-(4-cyanophenyl)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazole-4-carbohydrazide ;
  - (3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl phenyl sulfone ;
  - (3-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-5-isoxazolyl)methyl ethyl sulfoxide ;
  - [4-(4-chlorophenyl)-1-(7-chloro-4-quinoliny)-1H-pyrazol-5-yl)methyl methyl ether ;
  - 1-{1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl}-3-phenyl-2-propyn-1-one ;
  - N-({1-(7-chloro-4-quinoliny)-5-[(methyloxy)methyl]-1H-pyrazol-4-yl)methyl}-3-(methyloxy)-1-propanamine,

ainsi que leurs éventuelles formes tautomères, leurs sels, N-oxydes et complexes métalliques et métalloïdiques.

35

6. Composés selon l'une quelconques des revendications 1 à 4 de formule générale (IV) :



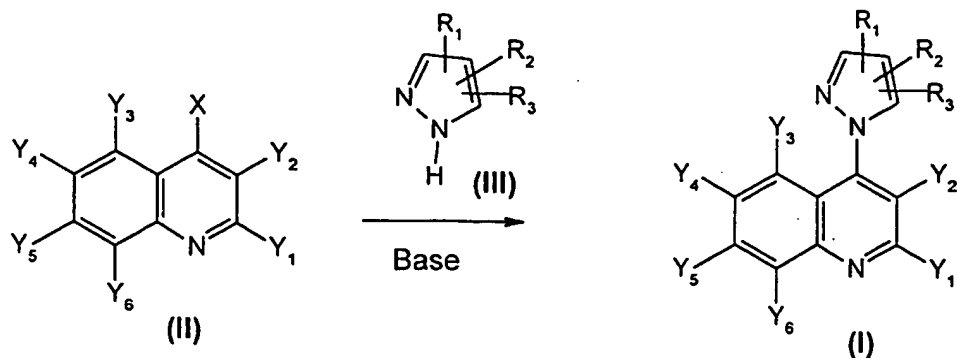
cas particulier des composés de formule (I) pour lesquels  $R_3$  représente l'hydrogène et  $R_1$  et  $R_2$  sont respectivement en position 4 et 5 du noyau pyrazole,  $R_2$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  étant tels que définis dans l'une quelconque des

5 revendications 1 à 4,

et  $R_1$  représente un groupe carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, N-alkyl,N-alkoxyalkylcarbamoyle, N-alkoxycarbamoyle, N-alkyl-N-aminoalkylcarbamoyle, N,N-diaminoalkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle inférieur; un nitrile, ou un groupe acyle inférieur.

10

7. Procédé de préparation des composés selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par la réaction :

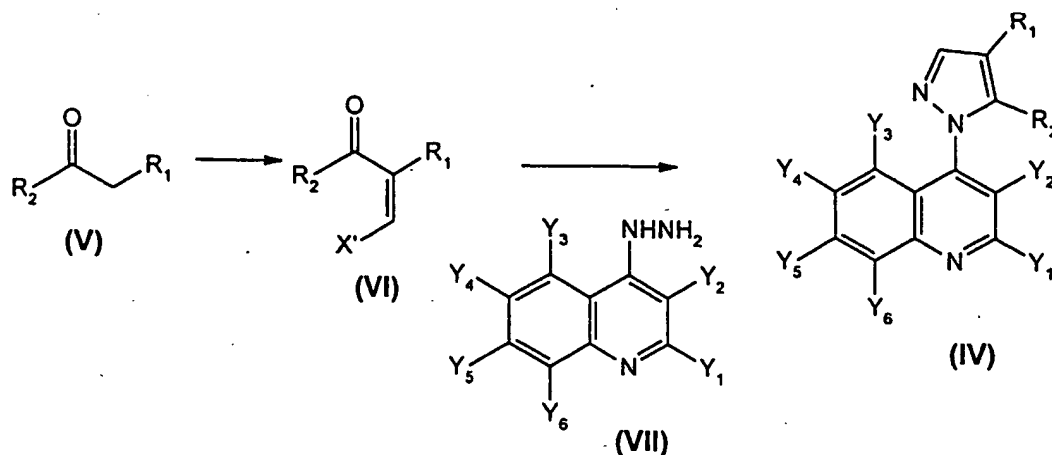


15 formules (I), (II) et (III), dans lesquelles X représente un halogène et  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$ ,  $Y_4$ ,  $Y_5$  et  $Y_6$  sont tels que définis dans la revendication 1,

la réaction étant effectuée en présence d'une base organique ou inorganique, en l'absence ou en présence d'un solvant, à une température comprise entre  $-80^\circ\text{C}$  et

20  $180^\circ\text{C}$  ou au point d'ébullition du solvant utilisé.

8. Procédé de préparation des composés selon la revendication 6, caractérisé par la réaction :



où  $X'$  représente un atome d'halogène, N,N-dialkylamino ou alkoxy,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $Y_1$  à  $Y_6$  étant tels que définis pour les composés de formule (IV) ci-dessus.

- 5 9. Compositions fongicides comprenant comme matière active une quantité efficace d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture.
- 10 10. Compositions fongicides selon la revendication 9 comprenant, outre la matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture, un support solide ou liquide, acceptable en agriculture et/ou un agent tensioactif également acceptable en
- 15 agriculture.
11. Compositions fongicides selon l'une des revendications 9 ou 10 comprenant de 0,05 à 95 % en poids de matière active.
- 20 12. Procédé de lutte à titre préventif ou curatif contre les champignons phytopathogènes des cultures, caractérisé en ce que les feuilles, les troncs des végétaux ou les sols où poussent ou sont susceptibles de pousser ces végétaux sont traités par application, pulvérisation ou injection d'une quantité agronomiquement efficace et non phytotoxique
- 25 d'au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ou un de ses sels acceptables en agriculture ou un complexe métallique ou métalloïdique de ce composé également acceptable en agriculture ou d'une composition fongicide comprenant une matière active selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et/ou

d'au moins un des composés suivants :

- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-méthylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- 5    • le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-méthylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- le 3-méthyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-trifluorométhyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-phenyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-(2-thienyl)-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- 10   • les 1-(méthyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- les 1-(trifluorométhyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- 15   • l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-méthyl-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide ;
- le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile ;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-méthyl-1*H*-pyrazole ;
- l'acide 5-méthyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique ;
- l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.

20

13. Procédé de traitement à titre préventif ou curatif des produits de multiplication des végétaux, ainsi que des végétaux en résultant, contre les maladies fongiques, caractérisé en ce que l'on recouvre lesdits produits d'une quantité efficace et non phytotoxique

25       de composé ou de composition selon l'une des revendications précédentes et/ou

d'au moins un des composés suivants :

- le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-méthylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- 30   • le *trans*-(+/-)-6-[2-[1-(9-acridinyl)-5-(4-fluorophenyl)-3-(1-méthylethyl)-1*H*-pyrazol-4-yl]ethenyl]tetrahydro-4-hydroxy-2*H*-pyran-2-one ;
- le 3-méthyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-trifluorométhyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- le 3-phenyl-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- 35   • le 3-(2-thienyl)-1-(4-méthylquinolin-2-yl)-5-trifluorométhylpyrazole ;
- les 1-(méthyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;
- les 1-(trifluorométhyl-quinolin-4-yl)-3-méthyl-5-trifluorométhylpyrazoles ;

- les 1-(phenyl-quinolin-4-yl)-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
  - les 1-[(2-thienyl)-quinolin-4-yl]-3-methyl-5-trifluoromethylpyrazoles ;
  - l'endo-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-N-(9-azabicyclo[3,3,1]non-3-yl)-1*H*-pyrazole-3-carboxamide ;
- 5      ◦ le 5-amino-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carbonitrile ;
- le 4-acetyl-1-(7-chloro-4-quinolinyl)-5-methyl-1*H*-pyrazole ;
  - l'acide 5-methyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique ;
  - l'acide 5-cyclopropyl-1-(4-quinolinyl)-1*H*-pyrazole-4-carboxylique.
- 10    14.      Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13 dans lesquelles on traite les céréales, le riz, les arbres fruitiers, les arbres forestiers, la vigne, les cultures oléagineuses, les cultures maraîchères, les solanées ou la betterave.
- 15    15.      Procédé selon l'une des revendications 12 à 14 dans lesquelles on traite les riz, le blé, l'orge, le seigle, le triticale, les arbres fruitiers, le maïs, le coton, le lin, le colza, la vigne, les arbres forestiers, les pois, les pommes de terre ou la betterave.
- 20    16.      Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15 dans lesquelles on traite le blé ou l'orge.
- 25    17.      Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16 dans lequel on traite les semences de céréales, de pomme de terre, de coton, de pois, de colza, de maïs, de lin ou encore les semences d'arbres forestiers.
- 30    18.      Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17 caractérisé en ce que les plantes sont des plantes génétiquement modifiées.
- 35    19.      Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 10 et 800 g de matière active par hectare, de préférence entre 50 et 300 g de matière active par hectare dans le cas des traitements foliaires.
20.      Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 18 dans lequel la dose de matière active appliquée est comprise entre 2 et 200 g de matière active par 100 kg de semence, de préférence entre 3 et 150 g par 100 kg dans le cas des traitements de semences.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Iqterna I Application No  
PCT/FR 00/01816

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D401/04 A01N43/56 C07D491/04 C07D417/14 C07D405/14  
C07D401/14 C07D413/14 C07D409/14 //(C07D491/04, 317:00,  
221:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 10, 8 September 1997 (1997-09-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135765q, SINGH, SHIV P. ET AL.: "Reactions of hydrazinoquinolines with trifluoromethyl-beta-diketones: structural and mechanistic studies." XP002133163 abstract & J. FLUORINE CHEM., vol. 83, no. 1, - 1997 pages 73-79, -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'Online! CA 127:135765, XP002133165 composés avec RN 193203-45-1 et - 44-0 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 2000

Date of mailing of the international search report

19/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bijlen, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No  
PCT/FR 00/01816

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 36 509 A (BASF AG) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application claims ---	1,9
A	EP 0 703 234 A (NIHON BAYER AGROCHEM K.K.) 27 March 1996 (1996-03-27) cited in the application page 17, line 20 - line 24; claim 1 -----	1,9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/FR 00/01816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19636509 A	12-03-1998	NONE	
EP 703234 A	27-03-1996	JP 8143407 A US 5622914 A	04-06-1996 22-04-1997



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar: lernationale No  
PCT/FR 00/01816

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07D401/04 A01N43/56 C07D491/04 C07D417/14 C07D405/14  
C07D401/14 C07D413/14 C07D409/14 //(C07D491/04,317:00,  
221:00)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07D A01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 127, no. 10, 8 septembre 1997 (1997-09-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135765q, SINGH, SHIV P. ET AL.: "Reactions of hydrazinoquinolines with trifluoromethyl-beta-diketones: structural and mechanistic studies." XP002133163 abrégé & J. FLUORINE CHEM., vol. 83, no. 1, - 1997 pages 73-79, -& DATABASE CHEMICAL ABSTRACTS 'en ligne! CA 127:135765, XP002133165 composés avec RN 193203-45-1 et - 44-0 --- -/--	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/12/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bijlen, H

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/01816

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 196 36 509 A (BASF AG) 12 mars 1998 (1998-03-12) cité dans la demande revendications -----	1,9
A	EP 0 703 234 A (NIHON BAYER AGROCHEM K.K.) 27 mars 1996 (1996-03-27) cité dans la demande page 17, ligne 20 - ligne 24; revendication 1 -----	1,9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Deman ternationale No

PCT/FR 00/01816

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19636509 A	12-03-1998	AUCUN	
EP 703234 A	27-03-1996	JP 8143407 A	04-06-1996
		US 5622914 A	22-04-1997

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**